

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Inorgánica**



**OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO IN SITU**  
**EN VIDRIOS POROSOS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

Javier Sanguino Otero

Bajo la dirección de los doctores

José Luis Oteo Mazo  
Juan Rubio Alonso  
Alejandra Mazo Fernández

**Madrid, 2014**



**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Inorgánica**

# **OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO IN SITU EN VIDRIOS POROSOS**

**JAVIER SANGUINO OTERO**

**Memoria presentada para optar al grado de**

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Director:**

**Pr. Dr. José Luis Oteo Mazo**

**Dr. Juan Rubio Alonso**

**Dra. M. Alejandra Mazo Fernández**

**Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)**

**Madrid, Julio 2013**



JUSTIFICACIÓN DE LA REALIZACIÓN DELA TESIS	1
OBJETIVO	3
ORGANIZACIÓN DE LA TESIS	4
I. INTRODUCCIÓN.	7
I.1. SEPARACIÓN DE FASES.	7
I.1.1. TERMODINÁMICA DE LA SEPARACIÓN DE FASES.	8
I.1.2. CINÉTICA DE LA SEPARACIÓN DE FASES	10
I.1.2.1. Teorías de la etapa inicial	10
I.1.2.2. Teorías de la etapa final	11
I.1.3 INTERPRETACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SEPARACIÓN DE FASES	12
I.1.4. SEPARACIÓN DE FASES EN EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	12
I.1.4.1. Inmiscibilidad líquida en el sistema $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	14
I.1.4.2. Morfología y cinética de la separación de fases en el sistema $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	17
I.2. LIXIVIACIÓN.	19
I.2.1 MECANISMO DE LIXIVIACIÓN.	19
I.2.2 DURABILIDAD QUÍMICA.	20
I.2.3. OBTENCIÓN DE VIDRIOS POROSOS.	23
I.2.3.1. Intervalo de composiciones utilizadas.	24
I.2.3.2. Condiciones de lixiviación.	25
I.2.3.3. Obtención de vidrios microporosos.	26
I.2.3.4. Obtención de vidrios macroporos.	26
I.2.3.5. Efecto de las condiciones de tratamiento térmico y de lixiviación en la porosidad.	27
I.3. FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO.	29
I.3.1. ESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO	29
I.3.2. OBTENCIÓN DE LOS NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO	32
I.3.2.1. Deposición química en fase vapor	33
I.3.3. PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO	36
I.3.3.1 Propiedades mecánicas	36
I.3.3.2 Conductividad térmica	37
I.3.3.2 Conductividad eléctrica	38
I.3.3. RESUMEN DE MATERIALES DE BASE $\text{SiO}_2\text{/NTC}$ PUBLICADOS	38



II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	43
II.1 VIDRIOS EXPERIMENTALES.	45
II.1.1. FUSIÓN DE VIDRIOS.	45
II.1.1.1. Materias primas de la fusión de los vidrios	45
II.1.1.2. Procedimiento experimental de la fusión de los vidrios	45
II.1.2. SEPARACIÓN DE FASES DE LOS VIDRIOS EXPERIMENTALES	46
II.1.3. LIXIVIACIÓN DE LOS VIDRIOS SEPARADOS EN FASES	47
II.2. VIDRIOS POROSOS COMERCIALES	47
II.3. IMPREGNACIÓN CON ACETATO DE NÍQUEL	48
II.4. FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO IN SITU	50
II.5. OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITES. SINTERIZACIÓN POR PRENSADO EN CALIENTE	52
II.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS	53
Análisis elemental de C, Si, B, Na, Al y Ni	53
Microscopía electrónica de transmisión	54
Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	54
Microscopía de calefacción	55
Espectroscopía infrarroja	55
Espectroscopía infrarroja de transmisión por transformada de Fourier	55
Reflectancia total atenuada	56
Reflectancia difusa de transformada de Fourier	56
Espectroscopía Raman	56
Difracción de rayos X	57
Porosimetría de mercurio	57
Adsorción de Nitrógeno	59
Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencia de barrido	60
Densidad Arquímedes	61
Picnometría de Helio	61
Difusividad térmica	61
Calor específico	62
Conductividad térmica	62
Conductividad eléctrica	62
Microdureza Vickers y Knoop	63

III. SEPARACIÓN DE FASES.	65
III.1. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL	65
III.2. ASPECTO VISUAL DE LOS VIDRIOS SEPARADOS EN FASES	65
III.3. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	68
III.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	71.
III.4.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE TRANSMISIÓN DE TRANSFORMADA DE FOURIER	71
III.4.2. ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA DE INFRARROJO	77
III.4.3. ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA DE TRANSFORMADA DE FOURIER	80
III.4.4. ESPECTROSCOPÍA RAMAN	83
III.5. CONCLUSIONES PARCIALES	89
IV. LIXIVIACIÓN.	91
IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA.	93
IV.1.1. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO.	93
IV.1.2. POROSIMETRÍA DE MERCURIO.	95
IV.1.3. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.	97
IV.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	103
IV.2.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE TRANSMISIÓN DE TRANSFORMADA DE FOURIER.	103
IV.2.2. ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA DE INFRARROJO.	106
IV.2.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.	109
IV.2.4. ESPECTROSCOPÍA RAMAN	112
IV.3. CONCLUSIONES PARCIALES.	115
V.- IMPREGNACIÓN CON ACETATO DE NIQUEL.	117
V.1. VIDRIOS EXPERIMENTALES.	117
V.1.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.	119
V.1.1.1. Adsorción de nitrógeno.	119
Impregnación del vidrio experimental LV50 con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	119

Impregnación de los vidrios experimentales lixiviados con 0.02 y 0.2M de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	123
V.1.2.1. Porosimetría de mercurio.	128
V.1.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA.	132
V.1.3.1. Difracción de Rayos X.	132
V.1.3.2. Espectroscopia infrarroja de transmisión de transformada de Fourier.	134
Impregnación del vidrio experimental LV50 con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	134
Impregnación de los vidrios experimentales lixiviados con 0.02 y 0.2M de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	137
V.1.3.3. Espectroscopia de reflectancia total atenuada de infrarrojo.	141
Impregnación del vidrio experimental LV50 con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	141
Impregnación de los vidrios experimentales lixiviados con 0.02 y 0.2M de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	143
V.1.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa por transformada de Fourier.	146
Impregnación del vidrio experimental LV50 con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	146
Impregnación de los vidrios experimentales lixiviados con 0.02 y 0.2M de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	149
V.2. VIDRIOS COMERCIALES POROSOS.	152
V.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.	153
V.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA.	157
V.2.2.1. Difracción de Rayos X.	157
V.2.2.2. Espectroscopia infrarroja de transmisión de transformada de Fourier.	158
V.2.2.3. Espectroscopia de reflectancia total atenuada de infrarrojo.	160
V.3.CONCLUSIONES PARCIALES.	162
VI. FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO.	165
VI.1. CINÉTICA DE FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO IN SITU EN LOS VIDRIOS V50Ni02 Y PL5Ni02.	165

VI.1.1. CINÉTICA DE FORMACIÓN DE NANOFIBRAS EN EL VIDRIO V50NiO <sub>2</sub> .	165
VI.1.1.1 Influencia de la temperatura.	167
VI.1.1.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido.	168
VI.1.1.1.2. Adsorción de nitrógeno.	170
VI.1.1.1.3. Difracción de rayos X.	174
VI.1.1.1.4. Espectroscopía Raman.	176
VI.1.1.1.5. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.	178
VI.1.1.1.6. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.	179
VI.1.1.2 Influencia del tiempo.	182
VI.1.1.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.	182
VI.1.1.2.2. Adsorción de nitrógeno.	184
VI.1.1.2.3. Espectroscopía Raman.	186
VI.1.1.2.4. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.	187
VI.1.1.2.5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.	188
VI.1.1.3 Influencia de la concentración de metano.	190
VI.1.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido.	190
VI.1.1.3.2. Adsorción de nitrógeno.	191
VI.1.1.3.3. Espectroscopía Raman.	193
VI.1.1.3.4. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.	195
VI.1.1.3.5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.	195
VI.1.1.4 Influencia de la concentración de Ni(AcO) <sub>2</sub> .	197
VI.1.1.4.1. Microscopía electrónica de barrido.	197
VI.1.1.4.2. Adsorción de nitrógeno.	198
VI.1.1.4.3. Espectroscopía Raman.	201
VI.1.1.4.4. Espectroscopía de reflectancia total atenuada de infrarrojo.	202
VI.1.1.4.5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.	203
VI.1.2. CINÉTICA EN EL VIDRIO PL5.	204
Microscopía electrónica de transmisión.	204
Microscopía electrónica de barrido.	206
VI.1.2.1. Influencia de la concentración de Ni(AcO) <sub>2</sub> depositado sobre el vidrio PL5.	207

VI.1.2.1.1. Adsorción de nitrógeno.	207
VI.1.2.1.2. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.	209
VI.1.2.2. Influencia de la concentración de metano.	209
VI.1.2.2.1. Adsorción de nitrógeno.	210
VI.1.2.2.2. Espectroscopía Raman.	211
VI.1.2.1.2. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.	212
VI.2. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PORO EN LA FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO IN SITU.	213
VI.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.	214
VI.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido.	214
VI.2.1.2. Adsorción de nitrógeno.	219
VI.2.1.3. Espectroscopía Raman.	223
VI.2.1.4. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.	225
VI.2.1.5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencia de barrido.	225
VI.3. CONCLUSIONES PARCIALES.	227
VII. SINTERIZACION DE VIDRIOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO CREADAS IN SITU.	229
VII.1.SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN POR PRENSADO EN CALIENTE.	229
VII.2.SINTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS EXPERIMENTALES Y COMERCIALES POR PRENSADO EN CALIENTE.	236
VII.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS SINTERIZADOS	238
VII.2.2.1. Adsorción de nitrógeno.	239
VII.2.2.2. Espectroscopia Raman.	241
VII.2.2.3. Espectroscopia de reflectancia total atenuada de infrarrojo.	243
VII.2.2.4. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.	244
II.3.CONCLUSIONES PARCIALES.	246
VIII. PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPOSITES SINTERIZADOS.	247
VIII.1. MICRODUREZA.	247
VIII.2. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.	252

VIII.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.	255
VIII.4. CONCLUSIONES PARCIALES.	259
IX. CONCLUSIONES FINALES.	261
X. BIBLIOGRAFÍA.	263
APÉNDICE I. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	283
APÉNDICE II. ENGLISH SUMMARY	291
APÉNDICE III. ABREVIATURAS	299



## **JUSTIFICACIÓN DE LA REALIZACIÓN DE LA TESIS**

Desde hace bastante tiempo existe gran interés en desarrollar nuevas propiedades en materiales vítreos, a parte de las inherentes a estos materiales, propiedades como la conductividad eléctrica, magnetismo, conducción térmica, etc., y también se ha intentado mejorar algunas otras como es la resistencia a la fractura, fragilidad, etc. La introducción de fibra de carbono o SiC han sido métodos utilizados para mejorar las propiedades mecánicas. Por otro lado, la transformación de un material aislante eléctrico, térmico y no magnético en otro conductor implica la aparición de nuevos campos de aplicación ocupados ahora mismo por otros materiales pero donde propiedades como la baja densidad, resistencia a la corrosión y menor coste, pueden suponer una baza competitiva. Uno de los métodos que han sido utilizados para conseguir mejoras o nuevas propiedades ha sido la introducción de sustancias con propiedades eléctricas, térmicas o magnéticas en el interior de un vidrio poroso y su posterior sinterización.

La aparición de los nanotubos de carbono, NTC, como material de refuerzo ha supuesto toda una revolución debido a sus excelentes condiciones en cuanto a la suma de propiedades mecánicas (ultra alto módulo elástico y alta resistencia mecánica), propiedades eléctricas (la conductividad más alta observada en forma de hilos), conducción térmica (más elevada que grafito y diamante los mejores conductores térmicos conocidos) o sus propiedades ópticas (con una respuesta no lineal), baja densidad y elevada relación de aspecto. Entre las desventajas que presentan por ahora la utilización de las NTC están el elevado coste de obtención, la necesidad en general de procesos de purificación debido a la presencia de impurezas durante su síntesis, la facilidad de aglomeración lo que dificulta su dispersión en materiales compuestos y en algunos casos la diferencia de propiedades observadas entre NTC preparados a partir de diferentes métodos, así como las diferencias existentes entre los NTC individuales y en conjunto. En general, mucho de los esfuerzos se han realizado con el objetivo de preparar NTC de manera menos costosa y de mayor pureza.

De este modo los NTC han sido utilizados como material de refuerzo en matrices de carácter polimérico, metálico y/o cerámico, sin embargo las propiedades obtenidas en general no han cumplido las expectativas depositadas inicialmente. Los motivos que se han aducido para justificar la falta de mejora en las propiedades son mala dispersión de los NTC en la matriz, ineficiente transferencia de carga de la matriz a los NTC y degradación de los NTC durante la sinterización. En este sentido, en la mayoría de los trabajos realizados han utilizado



matrices poliméricas ya que de partida éstas presentan unas características de fluidez y temperatura de trabajo que parecen más adecuadas para obtener materiales con NTC bien dispersos y sin problemas de degradación.

La utilización de cerámicas de altas prestaciones en los sectores aeroespacial, telecomunicaciones o energético, se presenta como una alternativa razonable frente a otros materiales, como los composites metálicos, cuando se vaya a trabajar en ambientes agresivos y en los que se pueda sufrir corrosión. La utilización de NTC como refuerzo permitiría disminuir uno de las mayores desventajas de estos materiales que es su naturaleza frágil y, por ello, muchos estudios se han enfocado en la mejora de la resistencia a la fractura o a la flexión. En este sentido se considera que los NTC se comportarían como un refuerzo análogo de fibras cortas o continuas debido a su alta relación de aspecto. La mejora de la tenacidad en estos materiales se produciría mediante mecanismos de crack-deflexión interfacial NTC-matriz, crack-bridging y pull-out. En otros casos, además el objetivo ha sido la mejora de las propiedades eléctricas y/o térmicas de cerámicas aislantes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La preparación de composites cerámico/NTC ha presentado especiales dificultades en cuanto a: a) homogeneidad de la dispersión de los NTC en la matriz, b) completa densificación del material, y c) mojado e interacción interfacial cerámica/NTC. De hecho, los materiales obtenidos están bastante lejos de presentar las propiedades esperadas y, en especial, las propiedades mecánicas. Los composites obtenidos presentan a menudo aglomerados de NTC lo que produce un efecto negativo en las propiedades mecánicas y físicas. Además la sinterización de matrices cerámicas suele realizarse con tratamientos térmicos prolongados y a altas temperaturas lo que puede causar el deterioro y oxidación de los NTC. También, la propia presencia de los NTC dificulta el proceso de sinterización e impide una completa densificación. Por último, un adecuado comportamiento de la interfase cerámico/NTC puede ser clave para controlar las propiedades mecánicas y físicas. A menudo el enlace matriz y NTC es débil por lo que se produce una inadecuada transferencia de carga de la matriz al NTC. Por otro lado, un enlace demasiado fuerte puede prevenir el pull-out de los NTC y disminuir la resistencia mecánica.

La utilización de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  como matriz frente a cerámicas tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{SiC}$  o  $\text{ZrO}_2$  supone una ventaja notable en cuanto a la utilización de temperaturas de sinterización mucho más bajas y preservación de la integridad y de las propiedades de los NTC. La utilización de materiales  $\text{SiO}_2$ /NTC han sido propuestos de forma

más específica en campos como la fotónica debido a las propiedades de óptica no lineal de los NTC, o del apantallamiento de emisiones electromagnéticas.

En este trabajo se propone un nuevo método para la obtención de nanocomposites vidrio/NTC mediante formación in situ de NTC en el interior de un vidrio poroso formado a partir del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .

El procedimiento es el siguiente:

- Se obtiene un vidrio de composición adecuada en el intervalo de separación de fases  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  y se realiza un tratamiento térmico para conseguir la separación de éstas.
- Mediante lixiviación en medio ácido, una de las fases es extraída selectivamente y se obtiene un vidrio poroso.
- Se deposita un catalizador en el interior de los poros del vidrio mediante un tratamiento con acetato de níquel.
- El vidrio impregnado se somete a un tratamiento térmico mientras se hace pasar metano, lo que produce primero la reducción del catalizador Ni metálico y seguidamente la formación in situ de NTC o Nanofibras de Carbono (NFC).
- El vidrio poroso con NTC o NFC es sinterizado mediante prensado en caliente.

Con este método se pretende mejorar la dispersión de los NTC ya que en nuestra hipótesis los NTC crecerán de forma más individualizada y se observarán menos aglomerados. Además se evitarán así los procesos de mezclado entre la matriz y NTC, incluidos tratamientos anteriores que se realizan a los NTC para facilitar la dispersión e interacción con la matriz. Por otro lado, el crecimiento de los NTC en el interior de los poros puede estar acompañado de una buena interacción con la superficie de los mismos. La mejor dispersión de los NTC y una posible buena interacción supondrían un incremento en la transferencia de carga y disminución del umbral de percolación en las propiedades eléctricas y térmicas.

## **OBJETIVO**

Los principales objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Obtención de un vidrio poroso con nanotubos de carbono creados in situ.

-Densificación del material de vidrio/NTC mediante sinterización por prensado en caliente para obtener así el denominado nanocomposite.

-Mejora de las propiedades eléctricas y térmicas con respecto del vidrio sin NTC.

Como otros objetivos de esta memoria se encuentran:

a) el estudio de la influencia que presentan las diferentes variables del proceso en la obtención de un vidrio poroso con NTC,

b) analizar la técnica más adecuada para estudiar la estructura y la superficie de vidrios sometidos a procesos de separación de fases y lixiviación,

c) densificar vidrios porosos con NTC o NFC en su interior para conseguir mejora en las propiedades de los vidrios.

De acuerdo al propio método empleado para la obtención de nanocomposites vidrio/NTC se considera de especial importancia el estudio del tamaño de los poros que presenta el vidrio y que puede ser decisivo en la deposición de la fase metálica catalítica, así como en la formación de NFC y la posible sinterización posterior.

## **ORGANIZACIÓN DE LA TESIS**

Esta memoria está dividida en 10 capítulos de acuerdo a los diferentes procesos propuestos en el procedimiento de obtención. El capítulo I corresponde a la introducción de esta memoria y pretende resumir los aspectos más relevantes de la formación de vidrios porosos a partir del método de separación de fases/lixiviación de vidrios del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  así como de la preparación de NTC, con un especial énfasis en el sistema de deposición química en fase vapor. En el capítulo II se expone el procedimiento experimental realizado en las diferentes partes del proceso. En el capítulo III se recogen los diferentes vidrios del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  fundidos, los tratamientos térmicos realizados y las características de la separación de fases observadas. En el capítulo IV se estudia la lixiviación de los vidrios separados en fases y la porosidad obtenida. En el capítulo V se exponen los resultados de la impregnación con acetato de níquel de los vidrios lixiviados del capítulo IV, que se llamarán genéricamente como vidrios experimentales. Además también se estudiará la impregnación también con acetato de níquel de vidrios porosos comerciales de borosilicato de mayor

tamaño de poro. En el capítulo VI se estudia la formación de NTC tanto en los vidrios experimentales como comerciales impregnados, en especial la influencia de variables como temperatura, flujo de nitrógeno/metano y tiempo en la obtención de vidrios porosos con NTC. En el capítulo VII se estudia la sinterización por prensado en caliente de los vidrios experimentales y comerciales con NTC. En el capítulo VIII se valoran las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de los nanocomposites vidrio/NFC sinterizados. En el capítulo IX se exponen las conclusiones finales de esta memoria. Para finalizar, en el capítulo X se recoge la bibliografía.

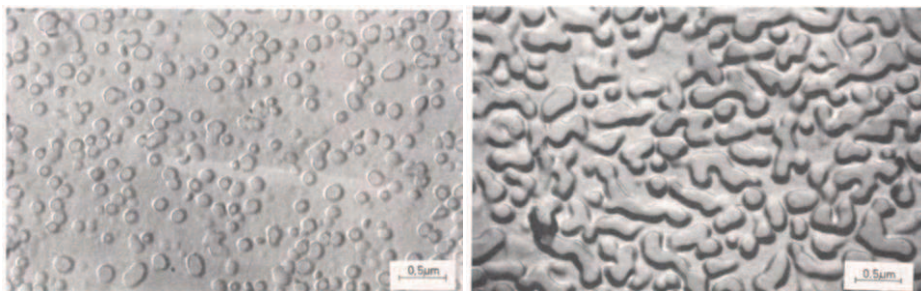


# **I. INTRODUCCIÓN.**

En esta introducción se pretende resumir los fundamentos teóricos y los estudios realizados sobre la obtención de vidrios porosos a partir del procedimiento de separación de fases/lixiviación de vidrios del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , así como la obtención de nanotubos de carbono (NTC), especialmente por el sistema de deposición química en fase vapor. Aunque la preparación de vidrios porosos puede ser efectuada fundamentalmente por tres métodos: separación de fases/lixiviación selectiva, sinterización de polvos de vidrio y mediante el proceso sol-gel, en esta Introducción sólo se comentarán los aspectos más destacados del primer método ya que es el que va a ser el utilizado en esta Tesis. Los dos apartados que se exponen a continuación se refieren por tanto a los dos partes de este proceso. En el tercer apartado se resumen los estudios sobre la obtención de NTC, así como su estructura y propiedades, y finalmente los aspectos relacionados con los composites  $\text{SiO}_2\text{/NTC}$  que se encuentran en la bibliografía.

## **I.1. SEPARACIÓN DE FASES.**

La separación de fases es la consecuencia de un proceso de inmiscibilidad en el que una fase homogénea se separa en varias fases del mismo estado físico. El fenómeno de la separación de fases fue observado a principios del siglo XX en vidrios según un primer estudio sistemático en vidrios de silicatos realizado por Greig en 1927 [1]. También destacan los estudios realizados mediante microscopía electrónica como los de Vogel [2]. En la Fig. I- 1 se ilustran dos ejemplos de separación de fases a partir de microscopía electrónica.



**Fig. I- 1-** Microfotografías de un vidrio de silicato de cadmio con separación de fases goticulares (izquierda) y de un vidrio de borosilicato sódico con separación de fases interconectadas (derecha).

### **I.1.1. TERMODINÁMICA DE LA SEPARACIÓN DE FASES.**

Los vidrios que se separan en fases se suelen representar en diagramas de temperatura-composición, en los que es frecuente que se observe una curva convexa, llamada cúpula de inmiscibilidad. La cúpula puede encontrarse por encima de la línea de *liquidus*, siendo la inmiscibilidad estable, o por debajo, siendo la inmiscibilidad metaestable.

La inmiscibilidad se produce cuando a una temperatura determinada (T) la separación de fases disminuye la energía libre ( $\Delta G_m$ ) del sistema en relación con la de una mezcla ideal, en donde la energía libre de la mezcla se expresa como:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \text{(Ecuación I. 1)}$$

Si la variación de la entalpía de la mezcla ( $\Delta H_m$ ) es negativa no se produce la separación de fases, sin embargo si  $\Delta H_m > 0$ , se observarán las curvas de la Fig. I- 2(a) y (b). En este caso cualquier líquido cuya composición esté entre B y C, se separará en dos líquidos de composición B y C. Al aumentar T, el término  $T\Delta S_m$  (la variación de la entropía de la mezcla a una temperatura dada) también aumenta, de forma que se pueden obtener las composiciones límites como una función de la temperatura. La determinación de estas composiciones permite construir un diagrama de fases como el de la Fig. I- 2 (c) que presenta una “cúpula de inmiscibilidad”. En dicha cúpula, que expresa el equilibrio entre dos fases, pueden distinguirse varias zonas según el valor de  $d^2G/dx^2$  ( $x$ =fracción molar) respecto a la composición:

Cuando  $d^2G/dx^2 > 0$ , la inmiscibilidad no es espontánea, por lo que la separación de fases requiere superar una barrera de potencial  $\Delta G^*$ , lo que determina la formación de núcleos de cierto tamaño con una composición bien definida. Esta es la zona de metaestabilidad.

Cuando  $d^2G/dx^2 < 0$ , la separación de fases ocurrirá espontáneamente ya que no tiene que superar ninguna barrera de potencial si la movilidad de los iones es suficientemente alta. Las fases son continuas o interconectadas sin límites definidos y en los que se establece un gradiente de composición. Esta es la zona de descomposición espinodal.

En la Fig. I- 2(c) se observan 3 regiones. La zona I en la que no hay separación de fases separada de la cúpula de inmiscibilidad por la curva binodal. Dentro de la cúpula, la zona espinodal [3], de trazo discontinuo, separa la zona II o de metaestabilidad y la zona III o inestabilidad o de descomposición espinodal, y se cumple que  $d^2G/dx^2 = 0$ . Las curvas binodal y

espinodal convergen en la temperatura crítica,  $T_c$  [4], a partir de la cual no se produce la separación de fases.

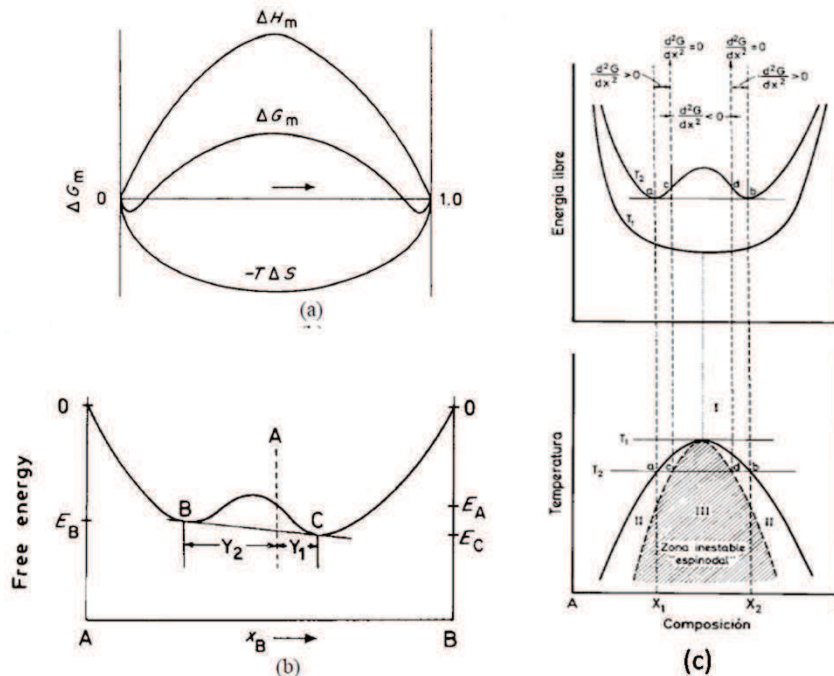


Fig. 1- 2.- Energía libre en función de la composición para una solución:(a) Cuando  $\Delta H_m$  es positiva, (b) para un sistema con inmiscibilidad y (c) diagrama de inmiscibilidad de fases comparado con el de variación de energía libre en función de la fracción molar.

Sin embargo, la identificación simple de morfología de fases interconectada con descomposición espinodal y de fases discretas en una matriz con un mecanismo de nucleación y crecimiento no es adecuada. En varios trabajos se ha observado que la microestructura interconectada se ha convertido en una de gotículas dispersas [5]. Por otro lado, Haller [6] propuso que se puede obtener una morfología de fases interconectadas por un proceso de crecimiento e interceptación de gotículas.

Swalin [7] desarrolló un modelo matemático de solución homogénea para calcular la probabilidad de la formación de agrupamiento de átomos que generen núcleos debido a las fluctuaciones térmicas. La probabilidad se hacía superior a 1 cuando más se acercaban las composiciones a la espinodal. Por otro lado, se ha aplicado el modelo de solución regular propuesto por Hildebrand [8] para la explicación del fenómeno de inmiscibilidad. Este modelo predice que las curvas de energía libre de mezcla son simétricas con respecto a  $x = 0.5$ . Las curvas binodal y espinodal son también simétricas con respecto a  $x = 0.5$  aunque



## Introducción.

experimentalmente se haya observado que son altamente asimétricas [9], lo que se ha explicado debido a la mayor complejidad de las unidades que forman los componentes en vez de simples átomos como se utilizó inicialmente para metales. Otros autores [10,11] han utilizado un modelo empírico para el cálculo de  $\Delta G$ .

Por último cabe destacar que por ahora sólo se han considerado los diagramas de energía libre del líquido, sin embargo, la aparición real de la fase líquida dependerá de la energía libre del resto de las fases del sistema. Así, cuando una fase cristalina presente una curva de energía libre por debajo de la curva de los sistemas inmiscibles, esta fase será la que aparecerá.

### **I.1.2. CINÉTICA DE LA SEPARACIÓN DE FASES**

#### **I.1.2.1. Teorías de la etapa inicial.**

##### **Nucleación homogénea clásica.**

En la zona II (Fig. I- 1(c)), donde  $d^2G/dX^2 > 0$  y existe una barrera de potencial, la separación de fases es discreta. En una aproximación simple, las fluctuaciones estadísticas de composición pueden producir la formación de gérmenes de composición más estable. Este mecanismo es conocido como nucleación homogénea. La  $\Delta G$  de un núcleo esférico de radio  $r$  se expresa como:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad \text{(Ecuación I. 2)}$$

Donde  $\gamma$  es el coeficiente de energía interfacial germen-matriz y  $\Delta G_v$  es la variación de la  $\Delta G$  debida al cambio de composición y/o de estructura entre la matriz y el germen que es siempre negativa.

$\Delta G$  presenta un máximo para un determinado valor de  $r$  de forma que a partir de ese valor la energía libre se hace negativa y los núcleos comienzan a crecer constituyendo gotículas. Desde el punto de vista cinético, el número de núcleos formados por unidad de tiempo y volumen a una temperatura  $T$  es:

$$I = K_v \exp (\Delta G_D + \Delta G^*) / kT \quad \text{(Ecuación I. 3)}$$

Donde  $\Delta G^*$  es la energía libre para formar un núcleo crítico,  $\Delta G_D$  es la energía de activación para el transporte a través de la interfase (barrera de difusión de los iones),  $k$  es la constante de Boltzman, y  $K_v$  es una constante [12,13].

**Descomposición espinodal.**

En la zona III o de inestabilidad (Fig. I- 1(c)), donde  $d^2G/dX^2 < 0$ , no existe una barrera de potencial. La separación de fases es casi instantánea y la cinética del fenómeno sólo depende de la difusión o viscosidad. La aproximación teórica se dificulta debido a que las fases son continuas e interconectadas. En este sentido, Cahn e Hilliard [14,15,16] propusieron una aproximación del cálculo de  $\Delta G$  para un sistema que tiene una variación espacial de la composición. En el caso particular de la descomposición espinodal [17,18] determinaron que el crecimiento estaba solamente limitado por la difusión. Los distintos centros fluctuantes estaban separados por una determinada distancia, denominada longitud de onda y cuyo valor aumentaba al disminuir la temperatura. Esta longitud de onda se interpreta como la correspondiente a una serie de ondas sinusoidales, cuya superposición determina la composición fluctuante del sistema. La aplicación de este modelo matemático [19,20] genera una representación de secciones de la estructura de dos fases interconectadas con un gran parecido al observado por microscopía electrónica. Además, también se postuló que la separación de fases espinodal depende de la velocidad de enfriamiento y que si éste era lento la separación espinodal podría alterarse, ya que se podrían observar la formación y crecimiento de núcleos.

Posteriormente, se han realizado diferentes refinamientos a estas teorías. Yazawa [21] al estudiarla velocidad de enfriamiento, postuló que inicialmente la separación de fase está controlada por la interdifusión de O, en especial por un movimiento de vacantes de O. Para adecuarse en mejor grado a las etapas más avanzadas de la separación se han desarrollado nuevas soluciones analíticas [22] y numéricas[23], con una limitación en la amplitud del crecimiento y una mayor definición de las interfases. Cook [24], realizó una modificación de la teoría de Cahn en la que consideró la influencia de fluctuaciones térmicas al azar e incluyó un nuevo término en la ecuación. Hopper [25] y Uhlman [26] extendieron la termodinámica a los sistemas no-uniformes.

**I.1.2.2. Teorías de la etapa final.**

Cuando existe separación de fases, después de un corto periodo de tiempo se observa que el tamaño de las fases crece con el tiempo [27] de acuerdo a  $r_m^{1/2} \alpha t$  y para tiempos más largos como  $r_m^{1/3} \alpha t$  [28,29] ( $r_m$  radio promedio y  $t$  tiempo). Estos crecimientos corresponden a un proceso de nucleación controlado por difusión y posteriormente por coalescencia,

## Introducción.

respectivamente. Por otro lado, el comportamiento al inicio de la agregación será bastante diferente si tenemos nucleación o descomposición espinodal. En el primero, la composición de la segunda fase no varía con el tiempo, la interfase se mantiene durante el crecimiento y se observan partículas esféricas con baja conectividad. En la descomposición espinodal, se observa una variación composicional continua de ambos extremos hasta que se alcanzan el equilibrio. La interfase se aprecia mejor y existe una tendencia a la alta conectividad de la segunda fase.

### **I.1.3 INTERPRETACIÓN ESTRUCTURAL DE LA SEPARACIÓN DE FASES.**

La tendencia a la separación de fases se explicó inicialmente en función de la energía de enlace [30,31,32], y posteriormente considerando además la posible incompatibilidad estructural debido a consideraciones geométricas[33,34,35,36]. En este sentido se ha observado que el mayor poder polarizante del catión modificador y la incompatibilidad de coordinación del oxígeno con los formadores y modificadores favorece la separación de fases. Por otro lado, se han utilizado las teorías poliméricas [37] de formación de vidrio para intentar explicar algunos de los desacuerdos termodinámicos de la inmiscibilidad. Así, Haller [38] y Moriya [1], para vidrios de silicato y Macedo y Simmons [39] para vidrios de borato propusieron una variación del modelo de solución regular en el que existe una mezcla de un polímero  $(\text{SiO}_2)_m$  o  $(\text{B}_2\text{O}_3)_m$  con un compuesto estequiométrico  $\text{R}_2\text{O}_m$  ( $\text{SiO}_2$  o  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) en el límite de la curva de inmiscibilidad del lado del óxido alcalino.

### **I.1.4. SEPARACIÓN DE FASES EN EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$**

El sistema de silicoborato de sodio ha sido el más estudiado hasta la fecha en cuanto al fenómeno de separación de fases. En la Fig. I-3 se muestra el diagrama ternario correspondiente. En el intervalo de composición en el que se produce la separación de fases se encuentran vidrios como el *Vycor* y *Pyrex* con destacadas aplicaciones tecnológicas.

En el ámbito de la separación de fases destacan los vidrios *Vycor*, patentados por Hood y Nordberg [40]. En su proceso de fabricación, se induce mediante un tratamiento térmico adecuado, la separación de fases con una morfología de dos fases interconectadas. Una de las fases está muy enriquecida en  $\text{SiO}_2$  y otra en borato sódico. Mediante una lixiviación selectiva con ácidos inorgánicos se extrae la fase rica en borato sódico y se obtiene un esqueleto poroso muy enriquecido en  $\text{SiO}_2$ . Después de un tratamiento de sinterización a 900 °C, se obtiene un

vidrio no poroso, de composición 95%  $\text{SiO}_2$ , 4.5%  $\text{B}_2\text{O}_3$  y 0.5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Sus principales propiedades son una alta estabilidad térmica hasta 1250 °C, un coeficiente de dilatación muy bajo y una durabilidad química excepcional frente al agua, ácidos y disoluciones neutras.

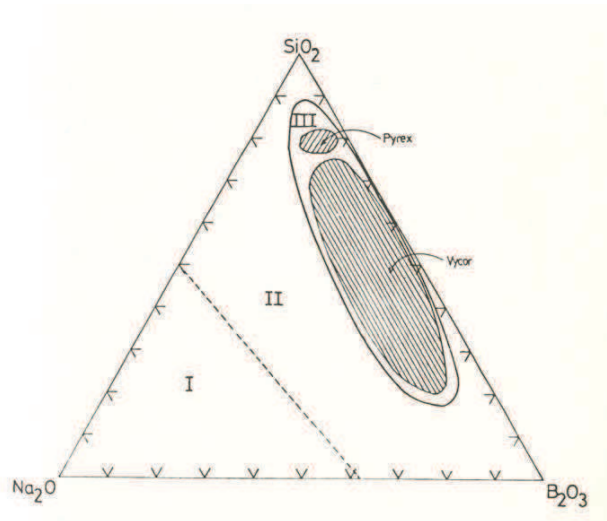


Fig. I- 3 Clasificación de las regiones del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  según Molchanova [41].

El vidrio *Pyrex* se caracteriza por su alto contenido en  $\text{SiO}_2$ , por encima del 80% (81%  $\text{SiO}_2$ , 13%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4%,  $\text{Na}_2\text{O}$  2%). Sus principales propiedades son bajo coeficiente de dilatación térmica, buena resistencia mecánica y alta durabilidad química frente a los ácidos, agua y vapor, aunque es atacado por disoluciones alcalinas.

El sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  fue dividido en 3 zonas por Molchanova [41], Fig. I- 3. En la zona I los vidrios presentan un contenido alto en  $\text{Na}_2\text{O}$  y cristalizan con facilidad. En la zona II se forman vidrios transparentes. En la zona III, se obtienen vidrios transparentes pero con un adecuado tratamiento térmico presentan diverso grado de opacidad debido a la inducción del fenómeno de separación de fases. Es en esta zona dónde se encuentran las composiciones *Vycor* y *Pyrex*.

La separación de fases en la zona III ha sido ampliamente estudiada por Vogel [2], Haller y Charles [42,43], Elmer y Nordberg [44] y Scholes y Wilkinson [45] y Porai-Koshits [46] entre otros mediante las técnicas de microscopía electrónica, difracción de rayos X a bajo ángulo, conductividad eléctrica, viscosidad o resistencia al ataque químico. En esta región se observa que a altas temperaturas, por encima de su  $T_c$ , (que depende de la composición particular de cada vidrio) no se produce la separación de fases, mientras que en el intervalo de temperaturas entre 500 – 800 °C se puede inducir la inmiscibilidad de los óxidos y la aparición de opacidad en función de la composición y del tratamiento térmico realizado. Mediante

## Introducción.

microscopía electrónica se observó la presencia de la morfología de fases dispersas e interconectadas en función del contenido de  $\text{SiO}_2$ . También se estudiaron los límites de la inmiscibilidad en la zona III y se investigaron los aspectos cinéticos en la evolución de la microestructura.

### **I.1.4.1. Inmiscibilidad líquida en el sistema $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

Como ya se comentó anteriormente, muchas de las composiciones comerciales de vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  se encuentra en la zona III que, según la clasificación de Molchanova [41] está caracterizada por un estrecho intervalo de composición de  $\text{Na}_2\text{O}$  y uno amplio de los formadores  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Además para estas composiciones, los sistemas binarios  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  presentan separación de fases metaestable. El interés del estudio de la separación de fase se debe por tanto, a que muchas de las propiedades que presentan estos vidrios dependerán de la aparición, extensión y morfología de la separación de fases. Debido al amplio intervalo de composición de los formadores se pueden obtener vidrios con diferentes cualidades en función de la relación de los óxidos formadores  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ . Los vidrios que presentan un contenido elevado de  $\text{SiO}_2$  poseerán un bajo coeficiente de dilatación, elevada resistencia al ataque con ácidos inorgánicos y alto punto de recocido. Por otro lado, cuando se incrementa notablemente la concentración de  $\text{B}_2\text{O}_3$  es posible preparar vidrios resistentes al ataque alcalino.

Uno de los aspectos más destacados en el estudio de la inmiscibilidad es la determinación del diagrama de fases-composición que determinará el tipo de mecanismo y cinética de la separación de fases, el grado de desarrollo y las composiciones finales. Entre las técnicas más utilizadas para determinar los límites de inmiscibilidad está se encuentra la observación de la aparición de opalescencia después de un tratamiento térmico. Mediante este método, Rockett y colaboradores [47] estudiaron los límites inmiscibilidad líquida metaestable en la sección del diagrama ternario  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-4B}_2\text{O}_3$ . Con el mismo método Galakhov y Alekseva [48] trazaron las isothermas de inmiscibilidad del diagrama ternario aunque en este caso el método se verificaba por microscopía electrónica.

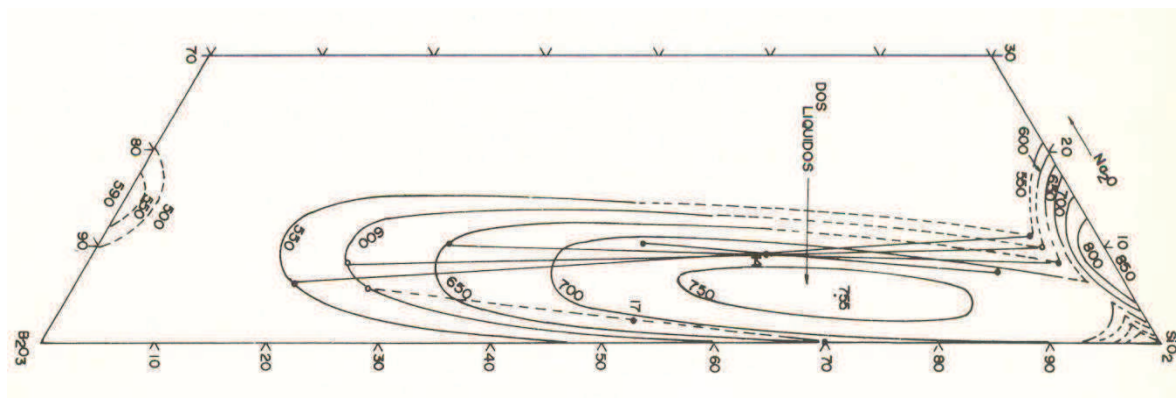
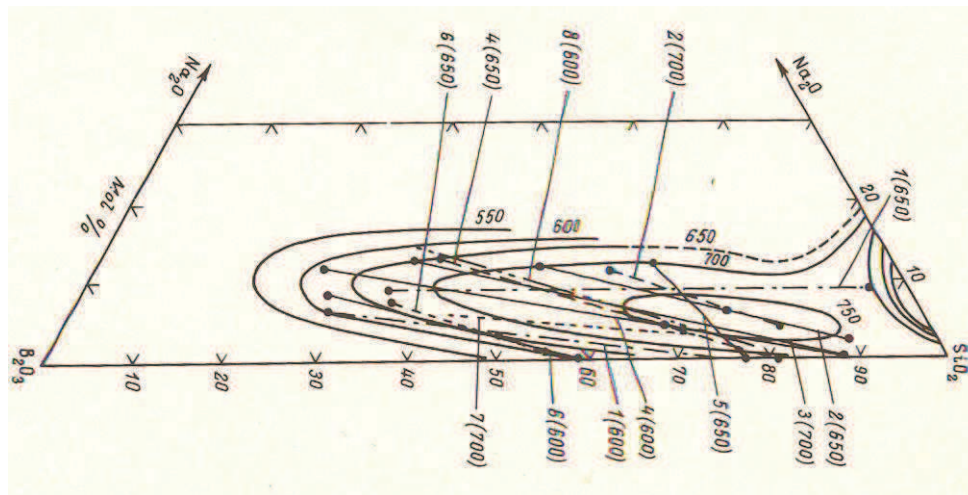


Fig. I- 4 Diagrama de fases-composición del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  según Haller[42].

Con similares métodos, Haller y colaboradores [42] realizaron una determinación completa del sistema ternario, completado con los datos de los sistemas binarios [49,50,51]. En la Fig. I- 4 se muestra su representación. En el diagrama de fases-composición se observan tres zonas de inmiscibilidad: la región I, con un elevado contenido en  $\text{SiO}_2$  y de composición  $\text{SiO}_2$  (80–95%),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (0–5%), y  $\text{Na}_2\text{O}$  (4–20%), está unida con un valle de temperaturas con la región II; la región II forma una cúpula de  $T_c$  775°C y presenta un intervalo amplio de composiciones de  $\text{SiO}_2$  (20–85%) y  $\text{B}_2\text{O}_3$  (10–70%), y estrecho de  $\text{Na}_2\text{O}$  (0–12%); la región III está aislada y presenta composiciones de  $\text{SiO}_2$  (0–5%),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (80–90%) y  $\text{Na}_2\text{O}$  (10–20%).

Además de los límites y las isotermales de inmiscibilidad del diagrama de fases-composición, en los sistemas ternarios o de mayor número de componentes es necesario conocer la dirección de las líneas de compatibilidad para determinar la composición de los óxidos que coexisten en cada fase separada. La determinación de estas líneas ha sido realizado por diferentes autores mediante varios métodos, en algunos casos con bastante diferencia entre ellas. En todo caso se ha observado que las líneas de compatibilidad rotan con la temperatura. La representación de las diferentes líneas de compatibilidad se muestran reproducidas en la Fig. I- 5.



**Fig. 1- 5. Reproducción de las líneas de compatibilidad recogidos por Mazurin [5]: 1 Haller [42]; 2; Zhdanov [53]; 3 Tran[5]; 4 PoraiKoshits [5]; 5 Srinivasan[43]; 6 Scholes y Wilkinson [45]; 7;Galakhov y Alekseeva [48]; 8 Maruzin y Stretsilna [54].**

Los primeros intentos para determinar las líneas de compatibilidad fueron realizados por Charles [52] y Tran [5] mediante la lixiviación selectiva con ácidos inorgánicos y luego con bases, método que también fue utilizado posteriormente por Zhdanov [53]. La composición de las fases dependía en alto grado de las condiciones de ataque químico y, en general, se observaba una concentración de SiO<sub>2</sub> menor a la real en la fase enriquecida en borato lo que era debido a la precipitación de SiO<sub>2</sub> en los poros y, como consecuencia, se obtenían composiciones de la fase rica en borato fuera de la cúpula de inmiscibilidad. Galakhov y Alekseeva [48] calcularon las líneas de compatibilidad a partir de datos termodinámicos. Haller [42] y colaboradores dibujaron las líneas de compatibilidad de dos composiciones diferentes a varias temperaturas utilizando las fracciones de volumen obtenidas por microscopía electrónica. Scholes y Wilkinson [45] han utilizado la microsonda electrónica para determinar directamente las composiciones de las fases separadas y establecer las posiciones de las líneas de compatibilidad. Para vidrios de composición B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>  $\approx$  1 se pueden obtener dimensiones de las fases separadas del orden de 10 o más micrómetros. Así observaron que las líneas de compatibilidad rotan al aumentar la temperatura. Mazurin y colaboradores [54,55] calcularon las líneas de compatibilidad mediante la medida de la temperatura de transformación. La temperatura de transformación es una propiedad que depende sólo de la composición de la fase pero es independiente del volumen de la misma y puede ser utilizada para calcular las líneas de compatibilidad. Al igual que Scholes y Wilkinson [45], observaron que las líneas de compatibilidad rotaban con la temperatura. Porai-Koshits [5] han utilizado un método basado en el uso de los valores diferencias de densidades electrónicas,  $(\Delta\rho)^2$ , obtenidos a partir de

difracción de rayos X a bajo ángulo y de las relaciones de los volúmenes de fases obtenidos por microscopía electrónica, para así calcular las líneas de compatibilidad. También observaron la rotación de las líneas rotan con la temperatura.

Como se puede observar en el diagrama ternario las líneas de compatibilidad calculadas por Mazurin-Stretsilna [54]., Porai-Koshits [5], Zdhanov [5] presentan una diferencia dentro del error de  $\pm 2$  °C propuesto por Mazurin [5], mientrasque algunos de los resultados de Tran [5], y Scholes y Wilkinson [45] se asemejan a los anteriores. Por otro lado, los resultados de Galakhov y Alekseeva [48], Haller [42], o Srinivasan [43] no se parecen ni a los anteriores ni entre ellos, por lo que Mazurinha ha cuestionado su fiabilidad.

#### **I.1.4.2. MORFOLOGÍA Y CINÉTICA DE LA SEPARACIÓN DE FASES EN EL SISTEMA $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .**

En este apartado se discutirán los métodos y los mecanismos propuestos en la inmiscibilidad del sistema de borosilicato de sodio. El parámetro más influyente en la separación de fases es la composición del fundido. En general para composiciones cerca de los bordes de las cúpulas de inmiscibilidad o que presenten un volumen entre fases menores del 25%, se observan morfologías de partículas discretas. Para composiciones en los que el volumen de las fases que coexisten es similar, lo que ocurre en el centro de la zona de inmiscibilidad, es que se observan fracciones de volumen altas para ambas fases y a menudo un alto grado de conectividad. Sin embargo, la identificación plena entre la morfología de fases dispersas o interconectadas con la región binodal o espinodal no está sustentada por los resultados experimentales. De hecho Haller y Macedo [56] y Roskova y Mazurin[5]observaron una gran dependencia de la historia térmica del vidrio en la aparición de una determinada morfología. De tal forma que se observó una separación de fases interconectada cuando el vidrio era enfriado rápidamente desde el fundido hasta temperatura ambiente y luego calentado a la temperatura de separación de fases. Por otro lado, se observaba una separación de fases en gotículas cuando se enfriaba desde fundido directamente hasta la temperatura del tratamiento de separación de fases.

También se ha observado cierta dependencia de la morfología de la separación con la temperatura. Haller [42] observó en un vidrio de composición  $\text{SiO}_2$  60%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  30.5% y  $\text{Na}_2\text{O}$  9.5 %, que la tendencia a formar una separación de fases interconectada disminuía con el incremento de la temperatura. Srinivasan y colaboradores [43,57] estudiaron la variación de la



## Introducción.

morfología en un sistema de borosilicato de sodio con la temperatura y el tiempo. En los tratamientos isotérmicos observaron un incremento inicial de la conectividad en una separación de fases interconectada, lo que contradecía la teoría de la descomposición espinodal y sugería que se había formado de acuerdo a la teoría de Haller de crecimiento de gotículas interceptantes. También estudiaron la fracción de volumen de la fase minoritaria a varios tiempos y temperaturas y observaron que a temperaturas superiores a 648 °C la fracción de volumen disminuía, lo que concuerda con la teoría de la descomposición espinodal, mientras que a temperaturas inferiores el volumen aumentaba, lo que sugería un mecanismo de separación de fases de nucleación y crecimiento. Dalmas et al. [58] estudiaron también la evolución con la temperatura y el tiempo de tratamiento de la separación de fases de un vidrio de borosilicato por microscopía de fuerzas atómicas. En todos los tratamientos se observó una morfología de fases interconectadas con un incremento del tamaño de las fases con la temperatura y el tiempo de tratamiento. Se observó una relación del tamaño de las fases y el tiempo de tratamiento de forma  $t^{1/3}$  lo que indicaba que el crecimiento de las fases se debía a un fenómeno de coalescencia.

Otro de los factores que determinan la presencia de una cierta morfología después de un tratamiento térmico es la aparición de una separación de fases secundaria en el interior de una de las fases separadas. La observación de la formación de una fase secundaria en el interior de otra fue observada inicialmente por Skatulla [59], Moriya [1] y Vogel [2] y explicada en primer lugar por Porai-Koshits y Averjanov [60]. Cuando se desciende desde la temperatura del tratamiento de templado  $T_1$ , que presentan dos fases separadas de concentración  $c_1$  y  $c_2$ , hasta otra  $T_2$ , donde se somete a otro tratamiento térmico, las fases  $c_1$  y  $c_2$  tenderán a separarse en otras dos, ya que el coeficiente de interdifusión desciende rápidamente con la temperatura, la velocidad de formación de las nuevas fases será mucho más lenta y el tamaño de las mismas será mucho menor que las fases primarias. Debido a la asimetría de la cúpula y la diferencia la viscosidad de las diferentes fases a menudo sólo se observa la separación de fases en una sola de las fases primarias.

En resumen, la morfología de la separación de fases depende de la composición, temperatura y tiempo del tratamiento realizado y de la historia térmica del vidrio. Una identificación simple de la estructura interconectada con la descomposición espinodal y de estructura discreta con nucleación y crecimiento no es correcta. La determinación del mecanismo de separación de fases de un caso concreto requiere de un estudio detallado de su desarrollo como función del tiempo y de los antecedentes térmicos del sistema.

## 1.2. LIXIVIACIÓN.

Después de exponer brevemente los aspectos más importantes del fenómeno de separación de fases de los vidrios y en especial en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , a continuación se resumen las características más importantes del proceso de lixiviación de vidrios separados en fases para la obtención de vidrio poroso. Este apartado ha sido dividido en 3 epígrafes. En el primero se describe muy brevemente el mecanismo de lixiviación de vidrios de borosilicato y se comparan vidrios separados en fases y no separados. En el siguiente se resumen los estudios realizados sobre el tema de la lixiviación de vidrios separados en fases desde un enfoque de durabilidad química. Finalmente en el último apartado se han recogido los trabajos sobre la obtención de vidrios porosos que, debido a su importancia tecnológica y a sus diversos campos de aplicación, han sido objeto de un considerable número de artículos y patentes.

### 1.2.1 MECANISMO DE LIXIVIACIÓN.

En el proceso de lixiviación de un vidrio de borosilicato se pueden producir dos tipos de reacciones. Por un lado [61], se produce la disolución de la red vítrea:



Y por otro, el intercambio iónico:



Bunker et al. [61] estudiaron la relación entre la estructura molecular de los vidrios de borosilicato según el modelo de Dell y Bra y [6263,64] y la lixiviación a diferentes pH, así como la estructura molecular observada por resonancia magnética nuclear (RMN) de acuerdo a los propios vidrios de borosilicato. En este estudio se analizaron composiciones del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  con y sin separación de fases. Con respecto a los vidrios no separados en fases, la lixiviación del vidrio con inmiscibilidad se produjo a mucha mayor velocidad, selectiva en B y Na, y con una dependencia con el tiempo de  $t^1$  en vez de  $t^{1/2}$  del resto de los vidrios. Además se observó que la relación en el lixiviado del cociente B/Na es similar a la de la composición en el vidrio original y ligeramente inferior al que se estima de acuerdo a las líneas de compatibilidad del diagrama de fases. Estos resultados concuerdan con el modelo propuesto de disolución selectiva de la fase enriquecida en borato sódico, modelo en el que a la vez que

## Introducción.

se depositan partículas coloidales de  $\text{SiO}_2$  que no suponen una barrera de difusión. La lixiviación está gobernada por un mecanismo vía interfase de vidrio/capa lixiviada y que además presenta una estructura interconectada, tal como se observa por microscopía. Desde el punto de vista de la estructura molecular, inicialmente en el vidrio todo el Na se encuentra asociado a B como unidades R (Reedmergnerita  $\text{BSi}_4\text{O}_{10}^-\text{Na}^+$ ) lo que está de acuerdo con los datos de lixiviación de la fase enriquecida en borato. Esto concuerda con que la relación  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$  del vidrio una vez lixiviado disminuye notablemente e indica que el vidrio mantiene preferentemente  $\text{BO}_3$  en la estructura que no ha sido extraída. Además los autores establecen que la velocidad de lixiviación depende de la composición de la fase enriquecida en borato sódico y no de la microestructura de las fases separadas.

Posteriormente, Antropova [65] estudió el período inicial de lixiviación de vidrios de borosilicato de sodio separados en fases. De acuerdo al concepto de interdifusión de iones aumentado por la hidrólisis de red, sugerido por Belyustin y Shul'ts [66], para tiempos  $t \rightarrow 0$  la relación entre la masa extraída y el tiempo no es  $t^1$  si no  $t^{1/2}$ . Este fenómeno sugiere la presencia de un mecanismo controlado cinéticamente vía interfase de vidrio/disolución y un mecanismo controlado por difusión. Según este modelo la clave es la hidrólisis interna de la red de sílice, la hidrólisis procede en paralelo con el intercambio catiónico y puede estar catalizada por  $\text{H}^+$ . A partir del cálculo del coeficiente de interdifusión y de las velocidades de hidrólisis de red y de interdifusión, se establece que un incremento en la concentración de ácido, temperatura o la presencia de agitación en la lixiviación, conduce a un incremento total de la velocidad de lixiviación y en particular el mecanismo controlado cinéticamente vía interfase de vidrio/disolución. El carácter y velocidad de este proceso está principalmente gobernado por la composición de la fase menos resistente y que al incrementar el valor de la relación  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  aumenta la velocidad y extensión de la lixiviación.

### **I.2.2 DURABILIDAD QUÍMICA.**

El primer estudio sobre la atacabilidad química de vidrios de borosilicato sódico fue realizado en 1926 por Turner [1]. Sin embargo, fue la obtención de vidrios Vycor por Hood y Norberg [40,67,68] mediante el proceso de separación de fases, lixiviación selectiva y posterior sinterización lo que promovió el desarrollo de vidrios porosos según este procedimiento. Por otro lado, en la investigación de la durabilidad química de los vidrios separados en fases destacan los trabajos Zhdanov [69], Zhdanov y Koromaldi [70,71] y de Takamori y Tomozawa [72,73,74].

De forma general, se puede decir que la durabilidad química frente a un determinado reactivo dependerá principalmente de la fase de menos durabilidad de las que coexisten cuando ésta es continua y siempre que las fases presenten una apreciable diferencia de reactividad. En este caso, el tamaño y morfología de las fases tienen muy poca influencia en la durabilidad química, tal como fue observado por Takamori y Tomozawa [72] y Howell et al. [1]. En el caso de que la fase de menos durabilidad química no sea continua es cuando empieza a cobrar importancia la fase de mayor durabilidad química.

Los principales estudios sobre durabilidad química se han realizado a pH ácido, sin embargo también se han realizado a pH neutro y alcalino. Eversteijn et al. [5] estudiaron la variación de la lixiviación de un vidrio antes y después de la separación en fases en función del pH. A pH entre 0-5 la resistencia del vidrio separado en fases fue menor que la del vidrio no separado; además la disolución total del vidrio se produjo a pH 9 frente al pH 10 del vidrio no separado. En los experimentos se observa una dependencia de la lixiviación tanto con la forma y el tamaño del vidrio como con el pH, siendo independiente para partículas de tamaño entre 1-4mm. Howell et al. [1] al estudiar el ataque hidrolítico de un vidrio de borosilicato observaron una disminución de la resistencia al incrementar el tratamiento térmico de separación, no siendo menos resistente que el mismo vidrio enfriado bruscamente. Sin embargo no se observó una relación entre el tamaño de las fases y la velocidad, por lo que dedujeron que es la composición de las fases lo que determina la lixiviación. Peters [1] observó un cambio en la relación entre la pérdida de peso y el pH, en el ataque alcalino entre pH 9-10 lo que podía producirse por un cambio en el mecanismo de lixiviación.

Así pues, puede decirse que el proceso de lixiviación es el aspecto más estudiado debido a su transcendencia en la obtención del vidrio *Vycor* y en general de vidrios porosos. La mayoría de los estudios sobre ataque ácido se han realizado con HCl, pero también se han realizado con otros ácidos como con  $H_2SO_4$  o HF.

La influencia de la composición en la durabilidad a los ácidos ha sido ampliamente estudiada por varios autores. Ramachandran et al. [75] observaron una importante dependencia de la resistencia química con el contenido de  $B_2O_3$  a la vez que se observaba una disminución drástica al incrementar dicho contenido de un 13.65 a un 19.43%. Otros autores han relacionado la composición con cambios en la microestructura y en la lixiviación de los vidrios. Mazurin [76] observó que el incremento del contenido de  $Na_2O$  de un 3 al 4% y la disminución del contenido en sílice, aumentaban la extracción de  $B_2O_3$  en los vidrios separados en fases, lo que se relacionó con que la fase soluble estuviera interconectada o no. Kilroy

## Introducción.

[77] también investigó la lixiviación de un vidrio de borosilicato de sodio de composición similar en unas condiciones parecidas y con HCl 3N saturado con  $\text{ClNH}_4$  y a  $95^\circ\text{C}$ . Por otro lado, Tran [5] observó una mayor extracción de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en los vidrios sin tratamiento térmico que en los tratados entre  $500$  y  $800^\circ\text{C}$ , en un vidrio con relación  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ . Esta diferencia fue explicada debido a la disociación en  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  que se disolvía en la fase enriquecida en sílice. Danilova et al. [78] también relacionó la disminución de la resistencia al ataque con HCl en vidrios de composición  $x\text{Na}_2\text{O} (30-x)\text{B}_2\text{O}_3 70 \text{ SiO}_2$ ,  $x=2, 3, 4$  o  $5$ , tratados térmicamente entre  $500$ - $800^\circ\text{C}$  cuando el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  era del 5% debido a la formación de una separación de fases interconectada en vez de gotículas dispersas.

Takamori y Tomozawa [72,73,74] estudiaron la influencia del tratamiento térmico en la lixiviación con HCl y HF. En un estudio se utilizó un vidrio de composición  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ , (70/23/7) que fue sometido a diferentes tratamientos térmicos entre  $550$ - $650^\circ\text{C}$  y  $1$ - $400$  horas. Estos autores observaron que la velocidad de lixiviación aumentaba con la duración del tratamiento térmico cuando éste se realizaba a temperaturas menores de  $600^\circ\text{C}$ , mientras que a temperaturas superiores disminuía. Por otro lado, se observó que a pesar de la importante variación en el tamaño de las fases en los diferentes tratamientos a  $650^\circ\text{C}$  la velocidad de lixiviación fue similar. Estos resultados fueron directamente relacionados con cambios en la durabilidad química de la fase rica en álcali ya que presentaban la misma correlación con la temperatura de transformación ( $T_g$ ). Estos trabajos, sin embargo, contradicen los realizados anteriormente por Charles [52] y Eguchi [79] quienes afirmaban que el tamaño de la microestructura juega un papel muy importante en la lixiviación.

En otros trabajos se estudió la resistencia al HF de varias composiciones de vidrios comerciales de borosilicato de sodio sometidos a distintos tratamientos térmicos de separación de fases. La lixiviación mostró la misma dependencia con la microestructura que en la lixiviación con HCl. Cuando las fases estaban interconectadas la velocidad estaba determinada por la fase de menor durabilidad química; cuando la fase de menor resistencia química estaba dispersa en forma de gotículas en una matriz continua en  $\text{SiO}_2$  la velocidad del ataque era constante e independiente de la magnitud de la separación. Por último, se observó que la velocidad de ataque disminuía con el incremento de la temperatura de tratamiento. El incremento del tamaño de las fases no se correspondía con el subsiguiente aumento de la velocidad, lo que parece indicar que el tamaño de las fases no es un factor primordial en la lixiviación.

Las características de la lixiviación en vidrios de borosilicato pueden verse afectadas de forma notable cuando se introducen cantidades minoritarias de otros óxidos. Destacan los estudios realizados por Grechanik y Bal'skaya [80] que observaron que el porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adicionado, al aumentar del 1 al 2% se producía un aumento de la resistencia química, asociado al cambio de una morfología de fases interconectadas a una de gotículas dispersas. Zhdanov et al [81] observaron que la durabilidad química de los vidrios de borosilicato que contienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depende del contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$ . La adición de pequeñas cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en un vidrio de alto contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  mejora su resistencia química, sin embargo en un vidrio con un bajo contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  lo empeora.

En otros estudios [82] se observó que pequeñas cantidades de  $\text{P}_2\text{O}_5$  o  $\text{V}_2\text{O}_5$  aumentaban la velocidad del ataque hidrolítico. En este sentido, Tomozawa [83] propuso que este incremento se debía a un aumento en la anchura de la cúpula de inmiscibilidad.

Carrier y Flannery [84] observaron que la adición de  $\text{ZrO}_2$  aumentaba la resistencia al ataque alcalino mientras que la incorporación de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{As}_2\text{O}_3$  entre un 1-2% podía aumentar la resistencia al lavado o a los detergentes. Biava [85] observó que en un vidrio de borosilicato que contiene  $\text{ZnO}$ , un tratamiento térmico adecuado eleva la resistencia química a los detergentes. En otros trabajos se ha observado que la adición de otros óxidos como  $\text{ZnO}$  [1],  $\text{ZrO}_2$  [86] o  $\text{Li}_2\text{O}$  puede aumentar la resistencia química al ataque ácido.

Por otro lado, cuando se incorpora  $\text{PbO}$  [87], la resistencia química a la lixiviación con  $\text{HCl}$  parece estar determinada con la presencia de inmiscibilidad. La durabilidad disminuye hasta que se alcanza un 20% de  $\text{PbO}$ , composición en la que se obtiene un máximo grado de separación y luego se incrementa hasta alcanzar un 50%.

### **I.2.3. OBTENCIÓN DE VIDRIOS POROSOS.**

La obtención de vidrios porosos ha sido objeto de un gran interés debido a la amplitud de su campo de aplicación como pueden ser la bioquímica, catálisis, cromatografía, fijación de residuos radiactivos, vidrios fotocrómicos y magnetoópticos o fibras de guía óptica [5].

### I.2.3.1. Intervalo de composiciones utilizadas.

La mayoría de los vidrios porosos han sido producidos a partir de vidrios del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , sin embargo cabe mencionar que también se han utilizado otros sistemas como  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ [88,89,90], sistemas con un alto contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$ [91] y en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-PbO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ [92].

De acuerdo a las líneas de compatibilidad del diagrama de la Fig. I- 6, los tratamientos a temperaturas entre 550-600 °C presenta una fase rica en sílice con muy bajo contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  y cantidades apreciables de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, Zhdanov [5] demostró que la mayor parte del  $\text{B}_2\text{O}_3$  que se encuentra en la fase silícea puede ser eliminado durante la lixiviación debido a que se encuentra distribuido en forma de cadenas. También es interesante destacar en la Fig. I- 6, que en la mayor parte de las composiciones utilizadas, el contenido de  $\text{SiO}_2$  de la fase enriquecida en borato es bastante elevado. En este sentido, las composiciones utilizadas por Hammel y Allersma [97] que contienen menos del 45% en  $\text{SiO}_2$ , presentan un contenido en  $\text{SiO}_2$  en la fase rica en borato bastante menor. Por último, solo comentar que los intervalos elegidos por diferentes autores para la obtención de vidrios porosos están recogidos en la Tabla I.- 1. En algunos casos se sugiere la utilización de  $\text{K}_2\text{O}$  además de  $\text{Na}_2\text{O}$  y también la utilización de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para mejorar la resistencia mecánica de los vidrios porosos obtenidos.

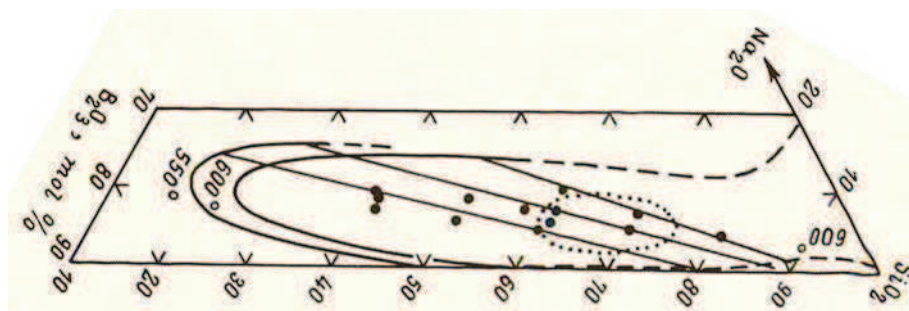


Fig. I- 6. Intervalo de composición sugerido para la obtención de vidrios porosos de alta calidad dentro de la cúpula de inmiscibilidad del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , (Mazurin[5]). Los puntos corresponden a composiciones sugeridas por Hood y Nordberg[40], Zhdanov[93], Dobychin[94], Molchanova[95], McMillan y Mathews[96], Hammel y Allersma[97], Makishima et al. [5].

Tabla I.- 1Intervalo de composiciones elegido por varios autores para obtener vidrios porosos.

$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{B}_2\text{O}_3(\%)$	$\text{Na}_2\text{O}(\%)$	$\text{K}_2\text{O}(\%)$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	Ref.
60	32	4	4		Simmons[98,99]
57	36	4	3		Macedo[100,101]
$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{B}_2\text{O}_3(\%)$	Total $\text{R}_2\text{O}(\%)$		$\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	
72-85	13-16	3-10			Elmer[102]
72-82	13-16	3-10		0-4	Minot[103]
38-42	49-52	8-10		0-0.3	Hammel[97]

### **1.2.3.2. Condiciones de lixiviación.**

Habitualmente los vidrios suelen ser lixiviados en HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3N entre 90-100 °C, [5] variables que son elegidas en un compromiso entre aumentar la velocidad de lixiviación e impedir la formación de tensiones durante el proceso. Otros autores han elegido condiciones más suaves de ataque como el uso de HCl 0.1N a 50 °C[5,104]. Hammel y Allersma [97] utilizan un ataque previo con H<sub>2</sub>O a 90-100 °C con el que se extrae la mayor parte de los óxidos de boro y sodio, posteriormente realizan una segunda lixiviación con ácido de 0.1-0.3N a 80-100 °C con el que eliminan los óxidos de boro y de sodio que quedasen de la primera lixiviación. Con este método se mejora de forma notable la estabilidad térmica de los vidrios porosos obtenidos y se permite la posibilidad de un reciclado del borato sódico extraído en la primera lixiviación con H<sub>2</sub>O. Este método se ha utilizado en vidrios de bajo contenido en SiO<sub>2</sub> (30-50%). Los vidrios porosos obtenidos suelen presentar una composición de SiO<sub>2</sub> (80-96%); B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3-13%) y Na<sub>2</sub>O(0.05-0.5%)[40,67,68,71].

La formación de tensiones[105,106,107,108,109,110]durante el proceso de lixiviación puede conducir a la fractura del vidrio. De acuerdo a Dexhage y Gupta[105,110] dependiendo de la composición del vidrio durante la lixiviación se producen tensiones de compresión y tensiones de tracción entre las capas lixiviadas y con el cuerpo todavía no lixiviado. Hood y Nordberg [5] propusieron la utilización de KCl y NH<sub>4</sub>Cl en la disolución ácida para cambiar el valor de las tensiones durante la lixiviación.

Los vidrios porosos fueron clasificados de acuerdo al volumen y diámetro de poros en micro y macroporosos por Zdhanov [5] y posteriormente por otros autores [97,111]. Los vidrios microporosos suelen presentar un diámetro de poro de 1 a 10 nm, un volumen de poro de 0.1-0.2 g/cm<sup>3</sup> y una superficie de 50-500 m<sup>2</sup>/g, mientras que los vidrios macroporosos presentan un diámetro de poro de 10 a 2000 nm con volúmenes de poro de 0.4-2.0 g/cm<sup>3</sup> y una superficie de 10-50 m<sup>2</sup>/g [111]. Las diferencias de porosidad entre los dos tipos de vidrios están asociadas a la estructura del esqueleto de sílice que forman estos vidrios. El esqueleto de sílice de los vidrios macroporosos corresponde con la microestructura de la fase enriquecida en sílice no lixiviable [112,113,114,115]. En el caso de los vidrios microporosos el esqueleto principal de sílice que se observa en los vidrios macroporosos está parcialmente ocupado por sílice coloidal. Está sílice coloidal precipita cuando se produce la extracción del óxido de boro y del óxido de sodio.



### **I.2.3.3. Obtención de vidrios microporosos.**

En el mecanismo de lixiviación propuesto por Zhdanov [5] la fase enriquecida en borato se disuelve completamente en la disolución que se encuentra en los poros. Sin embargo, la concentración de  $\text{Si(OH)}_4$  es demasiado alta y sufre un proceso de precipitación y policondensación. Como resultado gran parte de la sílice disuelta inicialmente coagula en las cavidades del esqueleto principal de sílice en forma de partículas dispersadas de sílice coloidal.

De acuerdo a esta hipótesis la microestructura del vidrio no puede ser relacionada directamente con la morfología del vidrio separado en fases si no que, por el contrario, la porosidad de los vidrios microporosos estará determinada por esta  $\text{SiO}_2$  coloidal secundaria [116,117,118]. De la misma manera que en los geles de sílice ordinarios, la microestructura de esta  $\text{SiO}_2$  coloidal está fuertemente influenciada por factores como el pH, la disolución lixivante, la temperatura, el tipo de anión, la concentración de las partículas de  $\text{SiO}_2$  coloidal, etc. que son responsables de la velocidad de coagulación de  $\text{SiO}_2$  y la formación de partículas coloidales. Mediante el estudio de estos factores y de las condiciones iniciales de la separación de fases, se puede controlar el tamaño de los poros generados en los vidrios porosos, lo que ha sido la base para la obtención vidrios porosos de tamaño de poro controlado o CPG [119].

### **I.2.3.4. Obtención de vidrios macroporosos.**

El tratamiento de los vidrios microporosos con una disolución alcalina de baja concentración (0.5N KOH, NaOH) permite extraer selectivamente la  $\text{SiO}_2$  coloidal secundaria sin afectar al esqueleto principal de sílice originado mediante la separación de fases. La completa eliminación de esta fase secundaria de  $\text{SiO}_2$  coloidal incrementa de modo considerable el volumen y el diámetro de los poros del vidrio mientras disminuye su superficie [111,116,117,118,119,120,121]. El volumen y tamaño de las fases observada coincide en este caso con el que presenta la separación de fases en el vidrio. El control, por tanto, de la microestructura mediante la elección de la composición, temperatura y tiempo de tratamiento permite obtener vidrios porosos de diferente diámetro de poro.

### **I.2.3.5. Efecto de las condiciones de tratamiento térmico y de lixiviación en la porosidad.**

La relación entre el tratamiento térmico de separación de fases y la porosidad observada en los vidrios lixiviados ha sido estudiada por varios autores. Tanaka [122] estudió la influencia del tiempo de tratamiento de separación de fases en un vidrio de borosilicato de sodio sobre la porosidad del vidrio lixiviado. Las condiciones de lixiviación fueron  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N a 95 °C durante 48 horas. Los resultados mostraron que al incrementarse el tiempo de tratamiento térmico se incrementaba el diámetro de poro, mientras que el volumen de poro apenas variaba. Los vidrios presentaban una distribución bimodal de poros, observada también por otros autores [5], se generaban poros estrechos de 1-2 nm, para los que no variaban su distribución con el tratamiento térmico, y poros con distribución más ancha, de 25-75 nm, en los que el tamaño se incrementaba con el tiempo de tratamiento térmico según la relación  $t^{1/3}$ . En este trabajo también se estudió la relación entre masa de ácido/masa vidrio en la que observó un incremento tanto del volumen de poro como del diámetro de poro y de la  $\text{SiO}_2$  extraída, al aumentar el cociente. Cuando la relación ácido/vidrio superaba cierto valor se empezaban a observar poros anchos que incrementaban su volumen a la par que se extraía más  $\text{SiO}_2$ . Además se observó que al incrementar la relación ácido/vidrio por encima de 100g ácido/g vidrio el contenido en  $\text{SiO}_2$  de la disolución disminuía lo que indica que ya no está saturada.

En el estudio realizado por Enke [111], al incrementar la temperatura de tratamiento térmico de 540 a 630 °C, disminuía la superficie y aumentaba el volumen de poro. Cuando se aumentó la duración del tratamiento térmico a 540 °C no se observó una gran variación en la superficie pero sí un incremento inicial del volumen de poro y luego éste se mantenía.

La influencia de la temperatura y duración del tratamiento térmico también ha sido estudiada por Zhou [123]. En este trabajo se observó que al incrementar la temperatura de tratamiento se incrementaba la superficie específica y disminuía el diámetro promedio de poro, mientras que el volumen apenas variaba. Por otro lado, cuando se incrementaba el tiempo de tratamiento térmico se observaba un aumento del diámetro de poro en la distribución de tamaños, sin embargo el volumen y la superficie de poros observados eran muy similares entre los tratamientos, a pesar de que la morfología de la separación de fases era muy distinta, siendo en un caso interconectada y en el otro parecía de partículas discretas. Esto lo que indica es que la microestructura de la separación no es tan determinante en la porosidad de los vidrios microporosos.

## Introducción.

Yazawa et al. [124] estudiaron el efecto de la velocidad de enfriamiento para vidrios con separación de fases espinodal, en la porosidad observada en los vidrios lixiviados. Los vidrios que fueron enfriados con una mayor velocidad presentaron una menor superficie y menor volumen de poro, siendo en todos los casos vidriosmicroporosos. Los resultados fueron explicados de acuerdo a la teoría de descomposición espinodal de Cahn [14,19].

La relación entre la concentración de ácido utilizada y el diámetro de poro del vidrio lixiviado fue estudiada inicialmente por Zhdanov [5] quien observó un incremento del diámetro de poro al incrementar la concentración. Posteriormente, Antropova [125] también estudió el efecto de la concentración sobre la porosidad de los vidrios lixiviados. Al igual que Zhdanov [5], se observó una distribución bimodal de micro y mesoporos, con un aumento del diámetro de poro y de la superficie específica y un ligero descenso del volumen de poro al incrementar la concentración. La disminución de la porosidad fue atribuida a un incremento de la coordinación de los glóbulos coloidales de  $\text{SiO}_2$  secundaria producido por un incremento de su tamaño. Por último, Grandjean et al [126] también estudiaron la relación entre la porosidad generada con el tiempo y la concentración de HCl de la lixiviación. El comportamiento de la porosidad fue más complejo que en los casos anteriores pues, cuando se incrementó la concentración de 0.1-0.7M aumentó el volumen y la superficie de los poros y disminuyó el diámetro, mientras que cuando aumentó la concentración de 0.7-3M se observó el aumento de diámetro de poro y la disminución de volumen, también observada por Antropova [126], (quien utilizó concentraciones superiores a 1M). Por otro lado, la superficie y el volumen de poro aumentaron inicialmente con el tiempo de lixiviación, y posteriormente disminuyó la superficie mientras no variaba el volumen, excepto en el caso de la concentración más alta de HCl en la que tanto el volumen como la superficie disminuyeron con el tiempo de lixiviación. La variación de la porosidad observada fue explicada por dos procesos, inicialmente la porosidad depende de la extracción de borato sódico y la propia extracción en menor modo de sílice coloidal, una vez extraído todo el borato sódico la porosidad depende de la evolución de las partículas coloidales de  $\text{SiO}_2$  como sugería Antropova. Enke [111] también observó una disminución de la superficie con el aumento del tiempo de lixiviación, mientras en los tiempos más largos descendía el volumen de poros.

En resumen se pueden realizar las siguientes afirmaciones. El comportamiento de la lixiviación está influenciado por la aparición de la separación de fases, y se observa una lixiviación selectiva de la fase menos resistente al ataque químico. La velocidad de lixiviación aumenta de forma notable si la fase más soluble está interconectada y será independiente del tamaño de las fases. La porosidad obtenida en el vidrio poroso estará además determinada por

las condiciones de lixiviación. Si se realiza una extracción en medio ácido, se extraerá selectivamente  $B_2O_3$  y  $Na_2O$  de la fase enriquecida en borato sódico quedando un esqueleto de  $SiO_2$  generado por la separación de fases con  $SiO_2$  coloidal en su interior. Esta sílice coloidal determinará en mayor grado la porosidad observada y será dependiente de las condiciones de separación de fases y de lixiviación. Si se realiza una extracción en medio básico poco concentrado se puede extraer selectivamente la fase  $SiO_2$  coloidal secundaria y se obtiene una estructura porosa de mayores volúmenes y diámetros de poro y que refleja directamente la separación de fases efectuada.

### **I.3. FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO.**

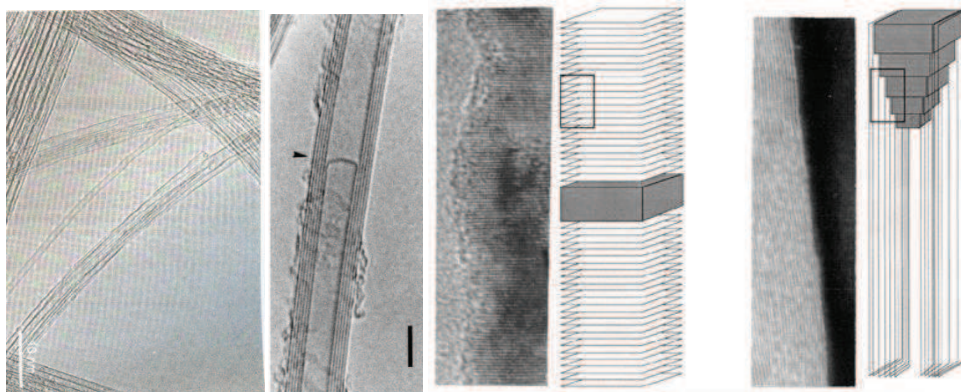
En la última parte de esta Introducción se resumirán las principales propiedades de los nanotubos de carbono y nanofibras de carbono (NTC/NFC), sus métodos de obtención, en particular el método de descomposición catalítica en fase vapor y los estudios descritos en la bibliografía relacionados con materiales compuestos de matriz  $SiO_2$  reforzados con NFC/NTC. Por último, en el desarrollo de esta tesis, uno de sus aspectos más relevantes es la preparación de una fase catalítica en los vidrios porosos utilizados. Aunque esta parte del proceso podría haber sido expuesta de forma separada se ha optado incluirla dentro de esta sección ya que se ha preferido destacar como una de las variables del proceso de formación de NTC/NFC por deposición química en fase vapor (CVD) y que ha sido estudiada en la bibliografía de forma extensa.

#### **I.3.1. ESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO.**

Desde la aparición de los fullerenos [127], el estudio de nuevas formas alotrópicas de C de dimensión nanométrica se ha intensificado y, especialmente, en aquellas investigaciones que dieron lugar al redescubrimiento de los nanotubos de carbono por Ijima [128] y, posteriormente, al del grafeno [129]. Aunque antes de la publicación del trabajo de Ijimaya se habían referenciado fibras de carbono que pudieran considerarse similares a los nanotubos de carbono [130], los trabajos iniciales de Ijima fueron los que establecieron la magnitud de las cualidades que podían presentar los nanotubos de carbono, como es su elevada relación de aspecto, baja densidad y excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas.

## Introducción.

Los nanotubos de carbono (NTC) están formados por láminas de carbono enrolladas sobre sí mismas. Estas láminas están formadas por carbono  $sp^2$  dispuesto en una red hexagonal, de la misma forma que grafito y grafeno. Los nanotubos de carbono pueden estar formados por una sola lámina, nanotubos de carbono pared simple (SWCNT), o de varias, nanotubos de carbono pared múltiple (MWCNT). Los SWCNT están cerrados en sus extremos por una estructura hemisférica similar a la de un fullereno, presentan un diámetro entre 0.4-3 nm y una longitud entre cientos de micrómetros a varios milímetros. Estas características hacen que los SWCNT exhiban una relación de aspecto especialmente alta. Por lo demás, a menudo los SWCNT se encuentran dispuestos formando hilos debido a las fuerzas atractivas de Van der Waals de sus superficies, con unas dimensiones de 10-20 nm de diámetro y longitudes superiores a 100 micrómetros [131]. Por otro lado los MWCNT suelen estar formados de 2 a 50 láminas enrolladas, con un espaciado entre capas de 3.40 Å y un diámetro total de 4-30 nm [132]. Similares características y propiedades que los MWCNT son las que poseen las nanofibras de carbono (NFC), las cuales están formadas por un apilamiento de capas de grafeno, de tal manera que se obtiene una fibra de longitud de varios micrómetros y un diámetro de 3-100 nm. Las capas de grafeno pueden presentar un ángulo de 90° con respecto del eje de la NFC, siendo en este caso las denominadas NFC tipo *platelet* o perpendiculares, o bien pueden presentar una cierta inclinación dando lugar a las denominadas de tipo *fishbone* o inclinadas [133,134]. Además, aunque las NFC suelen presentar un crecimiento unidireccional, se han observado morfologías tipo “octopus” en donde varias NFC crecen a partir de un mismo núcleo, o de tipo espiral en el cual la NFC se desarrolla formando una hélice [135,136]. Las NFC aunque suelen presentar menor cristalinidad que los NTC, mantienen todavía unas propiedades físicas destacadas y pueden ser obtenidas a un coste bastante menor, lo que las convierte en un material con un elevado interés como materiales de refuerzo a nivel industrial [137]. En la Fig. I- 7 se han representado tanto los SWCNT, MWCNT y NFC para ilustrar con más claridad la estructura de cada uno de ellos.

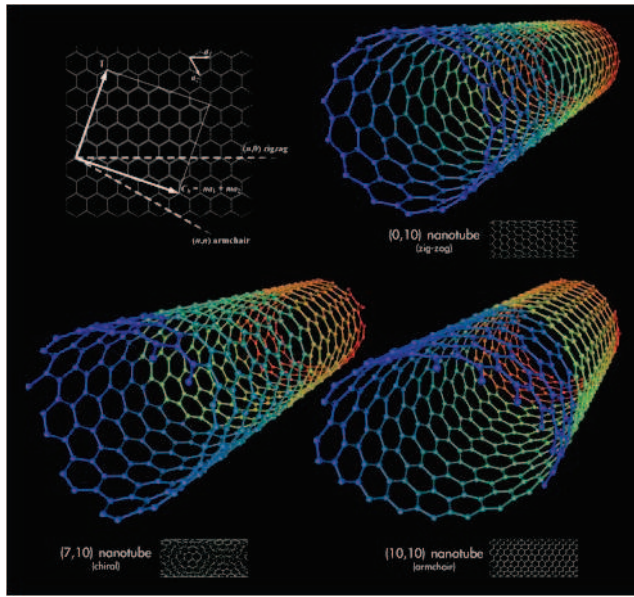


**Fig. I- 7. Representación de izquierda a derecha SWCNT, MWCNT y NFC platelet y fishbone [134, 181]**

La estructura de los NTC queda finalmente determinada por la disposición de los hexágonos de  $C sp^2$  que forman la lámina de grafeno. En este sentido los hexágonos pueden presentar una estructura en zig-zag, armchair y quiral como está representado en la Fig. I- 8. Los hexágonos forman una red con un vector ( $C_h$ ) definido de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C_h = n a_1 + m a_2$$

(Ecuación I. 4)



**Fig. I- 8. Representación de los diferentes tipos de láminas de grafeno que forman los NTC de acuerdo a la ordenación de los hexágonos de  $C sp^2$ , zig-zag, quiral y armchair.**

en donde  $a_1$  y  $a_2$  son los vectores unidad en la red hexagonal bidimensional y  $n$  y  $m$  son constantes. La estructura de los NTC se puede expresar mediante las constantes  $n$  y  $m$  y el ángulo  $\theta$  que forman  $a_1$  y  $a_2$ . Cuando  $n=m$  y  $\theta = 30^\circ$ , se obtiene una estructura tipo armchair, el tipo zig-zag presenta unos valores de  $m$  o  $n=0$  y  $\theta = 0^\circ$ , mientras el tipo quiral se observa cuando  $n$  y  $m$  presentan cualquier otro tipo de valor y  $\theta$  entre  $0^\circ$  y  $30^\circ$  [138]. El diámetro de los NTC está relacionado matemáticamente con las constantes  $n$ ,  $m$  y  $a$ , (parámetro de red en la lámina de grafeno relacionado con la distancia C-C)[139].

$$d = a / \pi * (m^2 + n^2 + nm)^{1/2}.$$

(Ecuación I. 5)

## Introducción.

La importancia del tipo de estructura que presentan los NTC se manifiesta por ejemplo en las propiedades eléctricas que varían de un comportamiento metálico a semiconductor en función de la quiralidad y diámetro de los NTC.

### **I.3.2.OBTENCIÓN DE LOS NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO.**

La síntesis de NTC puede ser realizada mediante dos procesos diferentes: vaporización a alta temperatura de C, o mediante crecimiento catalítico en fases gas. Entre los primeros se encuentran los métodos de descarga en arco eléctrico y ablación laser que son comentados muy brevemente a continuación ya que no van a ser los utilizados en la síntesis de NTC de esta memoria, y en el segundo la deposición química en fase vapor (CVD), proceso que trataremos con mayor profundidad ya que será el elegido para crecer NTC en el interior del vidrio poroso.

*-Descarga en arco eléctrico.* En este proceso un arco eléctrico se forma entre dos electrodos de alta pureza de grafito bajo la aplicación de una intensa corriente en atmósfera inerte. Debido a la alta temperatura generada se produce la vaporización de los átomos de C del ánodo para formar un plasma. El carbón vaporizado condensa y se deposita en el cátodo para formar un cilindro con una corteza externa de material fusionado y un cuerpo interno menos denso formado por nanotubos y nanopartículas de C [140]. La producción en masa de NTC ha sido desarrollada mediante innovaciones en los cátodos utilizados [141] o en el uso de N<sub>2</sub> líquido como gas inerte[142]. Cabe destacar además que la obtención de SWCNT sólo ha sido conseguida en presencia de un catalizador metálico en general Fe, Co y Ni [143,144,145,146,147,148,149,150]. Los NTC obtenidos presentan una gran cristalinidad debido a la alta temperatura utilizada, sin embargo se encuentran impurificados con una gran cantidad de C amorfo y catalizador metálico (sobre todo para los SWCNT) y, además, el rendimiento es bajo comparado con otros métodos.

*-Ablación con láser.* En este método se produce la vaporización mediante la aplicación de un haz láser sobre la fuente de grafito [151,152]. Se han utilizado distintos tipos de láser de longitudes de onda en el infrarrojo y en el visible [153,154,155,156,157,158] y también de longitud de onda continua. Por otro lado, y al igual que en la técnica de descarga en arco eléctrico, la síntesis de SWCNT sólo se ha conseguido utilizando catalizadores metálicos observándose una mayor eficiencia con catalizadores bimetálicos. Las ventajas de este método



es la facilidad de operación y la obtención de un producto de alta calidad, y sus desventajas son el alto coste del láser y el bajo rendimiento de nanotubos producido.

### **I.3.2.1. Deposición química en fase vapor.**

El método de deposición química en fase vapor consiste en la reacción química de reactivos en estado gaseoso sobre una superficie de un sustrato a alta temperatura, produciéndose la deposición de un sólido. El proceso de CVD ha sido utilizado ampliamente en el campo industrial para producir recubrimientos cerámicos, metálicos y semiconductores de alta pureza. Desde el punto de vista de la obtención de NTC, el proceso CVD es una técnica versátil y de bajo coste que es capaz de utilizar hidrocarburos en fase sólida, líquida o gas como fuente de alimentación y que permite el crecimiento de NTC, recubrimientos de mayor o menor grosor, con orientación aleatoria de los NTC aunque también pueden obtenerse alineados. Los NTC se producen por descomposición de gases de hidrocarburo mediante un catalizador metálico a temperaturas mucho más bajas que en las anteriores técnicas.

Dependiendo de la temperatura del proceso los NTC pueden ser obtenidos como MWCNT (600-900 °C) o SWCNT (900-1200 °C). Sin embargo, los NTC obtenidos por esta técnica presentan un mayor número de defectos estructurales que los obtenidos por descarga en arco eléctrico.

El proceso de deposición está formado por la siguiente secuencia de pasos [159]: 1) transporte de los gases reactivos a la zona de reacción; 2) formación de nuevas especies reactivas por fase gas; 3) transporte y adsorción de especies en la superficie; 4) difusión superficial de las especies en los sitios de crecimiento; e) nucleación y crecimiento del depósito; f) desorción de los productos volátiles de reacción y transporte de los productos de reacción fuera de la superficie.

En el proceso de CVD la activación de las reacciones químicas suele conseguirse por calentamiento de la zona de reacción (Thermal CVD), sin embargo en la bibliografía también se recogen otras fuentes de energía como el plasma, (PECVD) [160,161,162,163,164,165,166,167,168] que permite realizar la deposición a más bajas temperaturas como 120 °C o incluso a temperatura ambiente, o la utilización de un láser si bien este método está menos estudiado[169,170,171].

En el caso más sencillo de Thermal CVD se suele utilizar un tubo de cuarzo encerrado en un horno a alta temperatura[172,173,174,175]. Inicialmente la fase catalítica (Fe, Ni o Co) se deposita sobre un sustrato que es cargado en el interior del tubo de cuarzo. La fase



## Introducción.

catalítica es normalmente activada con  $H_2$  u otro gas reductor como  $NH_3$  formando nanopartículas metálicas sobre el sustrato, posteriormente se introduce el gas hidrocarburo y se produce la formación de NTC sobre el sustrato.

El mecanismo propuesto para el crecimiento de NTC es el modelo Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [176,177] que fue propuesto inicialmente para explicar la formación de estructuras similares de Si [178]. De acuerdo a este modelo en una etapa inicial se produce la descomposición de las moléculas de hidrocarburo sobre la superficie de las nanopartículas metálicas. Los átomos de C se difunden entonces a través de las partículas metálicas formando una solución sólida. En un determinado momento, la solución se sobresatura y se produce la precipitación de C sobre la superficie de la partícula y el crecimiento de los NTC. El crecimiento del NTC puede producirse por encima o por debajo de la partícula metálica, habiéndose sugerido mecanismos tanto desde la base como de la punta. A partir de una interacción fuerte soporte-catalizador se observa un crecimiento desde la base [179,180,181,182] y cuando la interacción es débil se produce desde la punta [183,184,185,186].

Tibbets [187] sugirió que las partículas metálicas podrían estar en estado líquido de ahí el modelo VLS. Sin embargo, a pesar de que se considera que la temperatura de fusión de los metales utilizados, como Fe, 1536 °C o Ni 1453 °C sería bastante menor con un tamaño nanométrico, de acuerdo a Moisala et al. [188] la temperatura todavía sería superior a la que habitualmente se utiliza en la formación de MWCNT, aunque en el caso de SWCNT se necesitaría considerar la presencia de las nanopartículas metálicas en estado líquido.

Los factores más importantes que controlan la obtención de NTC, especialmente SWCNT, son la temperatura, tipo de fuente de C utilizada y naturaleza y tamaño de las partículas catalíticas. Como se ha comentado anteriormente la síntesis de SWCNT suele ser realizada a una temperatura superior, típicamente entre 900-1200 °C. Sin embargo, a temperaturas superiores a 900 °C se produce la descomposición pirolítica de muchos hidrocarburos en C amorfo a elevada velocidad por lo que muchos grupos de investigación han utilizado como fuente de C los gases CO o  $CH_4$  ya que ambos presentan una relativamente alta estabilidad térmica. Además la adición de  $H_2$  o benceno al flujo de  $CH_4$  ha demostrado mejorar el rendimiento [189]. Smalley et al [190] utilizaron eteno como fuente de alimentación obteniendo SWCNT con altos rendimientos a relativamente bajas temperaturas (700-850 °C). Aunque menos comunes también se han utilizado otros hidrocarburos como hexano [191], benceno [192] y otros en general mezclados con  $H_2$ .

La idoneidad del catalizador elegido depende en cierta extensión de la fuente de C utilizada. Los metales más utilizados han sido Fe, Ni, Co y Mo solos o en combinación, aunque también han sido utilizados sus óxidos. Más recientemente han sido utilizados otros metales

que no se consideraba que podrían catalizar la formación de NTC como Cu, Au y Ag [193,194,195]. Además del tipo de metal utilizado, otro de los factores más importantes que determinan la formación de SWCNT es el tamaño de las partículas catalíticas. Los trabajos realizados por Liu et al sugieren que las partículas catalíticas deben tener un tamaño menor de 8.5 nm para promover la formación de SWCNT[196]. Similares conclusiones se extraen del trabajo de Dai [197] en el que observó la formación de SWCNT utilizando partículas de menos de 2 nm pero no de más 7 nm. Park et al. [198] también estudiaron también la influencia del tamaño de partícula y observaron la formación de SWCNT con diámetros de entre 3 y 9 nm y MWCNT con un diámetro de 13 nm. A pesar de los trabajos anteriores se han podido sintetizar SWCNT a partir de partículas mayor tamaño [199,200].

En muchos casos la fase catalítica se dispersa en un promotor textural para impedir que dicha fase catalítica se aglomere durante el tratamiento térmico y evitar así el aumento del tamaño de partícula. Frecuentemente se han utilizados óxidos como  $\text{SiO}_2$ [201],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [202] y  $\text{MgO}$ [203] pero también otros óxidos[204,205,206] o hidróxidos[207], zeolitas[208], arcillas[209], espinelas[210] o grafito[211] como soporte de la fase catalítica. Dai comparó varios promotores texturales como alúmina, sílice soportando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  y  $\text{NiO}$  con  $\text{CH}_4$  como fuente de C y observó que cuando el catalizador era  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cuando estaba soportado en alúmina se obtenían SWCNT sueltos y en manojos, y también se obtenían DWCNT, mientras que si se soportaba en  $\text{SiO}_2$  sólo se obtenían SWCNT en manojos. Ermakova et al. [212] compararon varios promotores texturales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  que soportan Ni en la descomposición de  $\text{CH}_4$ . No se estudiaron que tipo de CNT se obtenían pero cuando se empleaba  $\text{SiO}_2$  el rendimiento de C depositado fue el mejor. La relación entre la carga de Ni soportado en  $\text{SiO}_2$  en la descomposición de  $\text{CH}_4$  y en el rendimiento fue estudiado por Otsuka et al. [213], en el intervalo de composiciones entre 1 y 90% se producía un aumento del rendimiento hasta alcanzar un máximo al 40 % de carga, mientras que concentraciones superiores disminuían el rendimiento de la formación de NTC.

Además de la utilización de catalizadores soportados, la fase metálica puede ser introducida directamente en la cámara sin la necesidad de sustrato. La utilización de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  o ferroceno sublimado ha sido utilizado por varios autores con diferentes tipos de hidrocarburos como metano, acetileno, butano pero también xileno o benceno para producir MWCNT[214,215,216,217]. Por otro lado, el grupo de Smalley [218] desarrollo un método de obtención de SWCNT a partir de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  y CO a alta presión conocido como el HiPCoprocess. Por otro lado, Merino et al desarrollaron un método para preparar NFC en un lecho fluidizado [134].

### **I.3.3.PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO.**

#### **I.3.3.1 Propiedades mecánicas**

El enlace  $sp^2$  C-C del plano basal del grafito es considerado uno de los más fuertes dentro de los materiales en fase sólida. Por este motivo, un material basado en láminas de grafeno enrolladas se esperaba que tuviera una elevada resistencia y fuertes propiedades mecánicas. Se han realizado varios estudios teóricos sobre el comportamiento elástico de los NTC. Yakobson[219,220] estudió por dinámica molecular la compresión axial de SWCNT y calculó un valor para el módulo de Young de 5.5 TPa. Además la simulación también revelaba que los NTC podrían ser sometidos a una deformación del 40% sin daño de su estructura gráfica. Ijima[221] utilizó una simulación por ordenador para estudiar el comportamiento de SWCNT variando su diámetro y helicidad. En la simulación los NTCs demostraron una gran flexibilidad cuando eran sometidos a una gran deformación por aplicación de una intensa tensión. Hernández[222], Lu[223] y Natsuki[224] también han propuesto 1.22-1.26 TPa, 1TPa y 0.61-0.48 TPa, respectivamente como los valores de módulo de Young a partir de diferentes modelos teóricos. En estos estudios se estableció que al aumentar el diámetro disminuía el módulo elástico.

La medida de las propiedades mecánicas se ha realizado mediante la utilización de microscopía electrónica de fuerzas atómicas, transmisión y barrido. De acuerdo a los cálculos teóricos de Yakobson e Ijima, Falvo et al. [225] observaron que los SWCNT podían ser doblados en grandes ángulos sin que se observara rotura. El módulo elástico calculado por varios autores se ha recogido en la Tabla I.- 2. Los valores de Módulo de Young calculados son muy elevados, hasta 1.8TPa [226] aunque se aprecia una gran variación [227,228,229,230,231,232,233]. Además también cabe destacar que los MWCNT obtenidos por CVD presentan un valor de módulo de Young bastante más bajo que cuando se obtienen por descarga de arco eléctrico o ablación láser, lo cual ha sido atribuido a la presencia de defectos en su estructura. En cuanto a las NFC se han obtenido valores de módulo de Young con una gran variación lo que se asocia a una dependencia muy fuerte con la orientación de los planos de grafito. Jacobsen [234] obtuvo un valor promedio de 680 GPa, Ishioka por otro lado determinó un módulo de 163 GPa [235].

Tabla I.- 2 Módulo elástico de MWCNT y SWCNT en (TPa) calculado por varios métodos de acuerdo a la bibliografía.

Arco.	Arco	Arco.	Arco.	Arco.	Laser	Laser	CVD	CVD	CVD
MWCNT	MWCNT	MWCNT	MWCNT	MWCNT	SWCNT	SWCNT hilos	MWCNT	MWCNT manejo	NFC
<b>1.8</b>	<b>1.28</b>	<b>0.27-0.95</b>	<b>0.9</b>	<b>0.81</b>	<b>1.25</b>	<b>1</b>	<b>0.027</b>	<b>0.45</b>	<b>0.68</b>
[226]	[228]	[229]	[231]	[232]	[227]	[230]	[232]	[233]	[234]

\*Diferentes métodos de obtención de NTC: Arco (Descarga mediante arco eléctrico), Láser (Ablación láser), CVD (Deposición química en fase vapor).

### I.3.3.2 Conductividad térmica.

Los NTC presentan una unidad estructural, la lámina de grafeno semejante a la que se observa en el cristal de grafito, por lo que se espera que el comportamiento de algunas de sus propiedades presentan cierta simetría. El grafito presenta una conductividad térmica muy elevada en el plano de las capas de grafeno (3080-5150 W/mK a temperatura ambiente) [236] sin embargo es mucho menor en el eje c debido al débil enlace entre capas [237]. La conductividad térmica del grafito se reduce de forma notable al incrementar la temperatura, lo que se ha relacionado con la vibración de red o fonones [238]. La conductividad térmica en dos dimensiones del grafito exhibe una relación de  $T^2$  a temperaturas por debajo de 140 K mientras que a más altas temperaturas predomina el scattering fonón-fonón.

En el caso de los NTC, Berber [239] realizó una simulación mediante dinámica molecular en la que predijo que la conductividad térmica sería de 6600 W/mK a temperatura ambiente, valores muy superiores a los del grafito o diamante que son los materiales con mayor conductividad térmica conocidos. El valor tan alto de conductividad térmica se cree que resulta del gran camino libre, de hasta unos micrómetros, que presenta el fonón en una dimensión [240]. El efecto del scattering del fonón fue estudiado teóricamente por Cao [241]. En este estudio la conductividad térmica presenta un máximo a baja temperatura a 85K, para después disminuir con la temperatura cuando domina el efecto de scattering del fonón, además también se predijo que al incrementarse el diámetro de los NTC disminuía la conductividad térmica a temperatura ambiente. Kim et al [242] realizaron la medida experimental en MWCNT individuales observando un valor de 3000 W/mK, y a baja temperatura (menos de 150 K) observó una dependencia con  $T^2$ —y luego la conductividad térmica disminuye con la T. La conductividad térmica medida en NTC no individuales son

### Introducción.

mucho menores, para MWCNT en manojos es de 25 W/mK [243] y SWCNT en masa 35 W/mK [244] y en MWCNT sinterizados por SPS se obtienen valores de 4.2 [245] y 2.15 W/mK [246]. Estas diferencias entre los NTC individuales y los dispuestos en manojos han sido explicadas por la dispersión de los fonones, además cuando se sinterizan hay que tener presente las interacciones entre tubos.

### **I.3.3.2 Conductividad eléctrica.**

Al igual que la conductividad térmica también se observa cierto paralelismo entre la conductividad eléctrica del grafito, siendo alta en el plano y bastante menor en el eje c [247].

La conductividad eléctrica de los NTC puede variar desde el tipo de conductividad metálica a semiconductor todo ello en función de su quiralidad y diámetro. La resistividad eléctrica de NTC individuales fue medida por Ebbesen et al. con valores de  $10^{-6}$  a  $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  para NTC metálicos [248]. El grupo de Smalley midió la resistividad de SWCNT metálicos dispuestos como hilos obteniendo valores de  $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  [249,250]. El valor de conductividad es el más elevado entre hilos o tubos conductores conocido. Además la densidad de corriente que pueden transportar los MWCNT es extremadamente alta de  $10^7$  a  $10^9$  A/cm [251,252].

La conductividad eléctrica unidimensional de los NTC se considera que es de tipo balístico. Los electrones que presentan una gran coherencia de fase no sufren scattering de fonones, no encuentran resistencia y no sufren disipación de calor en los NTC.

### **I.3.3. RESUMEN DE MATERIALES DE BASE $\text{SiO}_2$ /NTC PUBLICADOS.**

La preparación de materiales de vidrio en general y de silicato en particular reforzados con NFC no ha sido por ahora objeto de estudio de muchos grupos de investigación. En este apartado recogemos las investigaciones realizadas en materiales de base  $\text{SiO}_2$ . Aunque en la bibliografía también podemos encontrar materiales a partir de vidrios de base nooxídica como el trabajo de Pumera [253] en el que utilizan un calcogenuro  $\text{AgAsS}_2$ . Los nanocomposites han sido obtenidos directamente por mezclado [254,255,256,257,258,259], por el método sol-gel [260,261,262,263,264,265,266,267,268] o por deposición electroforética [269].

Ning [254], sinterizó mediante prensado en caliente  $\text{SiO}_2$  con un 5 y 10% NTC en volumen. Tanto el  $\text{SiO}_2$  como los NTC fueron dispersados por sonicación en etanol. Por este método se obtuvo una dispersión inhomogénea de los NTC en la matriz. Se observó una mejoría en las propiedades mecánicas cuando se utilizaba un 5% NTC, sin embargo disminuía en gran medida al incrementar el contenido en NTC lo que era debido a una mayor aglomeración de NTC. Mazo et al. [255] utilizaron un vidrio de bajo punto de fusión para preparar nanocomposites con NFC de 1 a 22% en volumen. Las NFC y el  $\text{SiO}_2$  fueron dispersados por mezclado en molino de atrición con etanol y posteriormente las mezclas fueron secadas. El polvo obtenido fue prensado isostáticamente para obtener una probeta en verde y luego calentado entre 550–700 °C. Se observó que al aumentar la concentración de NFC disminuía la velocidad de sinterización. También se observó la pérdida de C, lo que fue asociado a la degradación de las NFC, y un aumento de porosidad. Además el proceso de sinterización también se ralentizaba por la cristalización del propio vidrio. Boccaccini y su grupo [256,257] utilizaron vidrio de borosilicato 3.3 *Duran* para obtener nanocomposites con un 10% de MWCNT. Los MWCNT fueron dispersados en  $\text{H}_2\text{O}$  con un surfactante y posterior sonicación, entonces se añadió el polvo de vidrio. En otro tratamiento los MWCNT fueron dispersados en un  $\text{H}_2\text{O}$ /etanol con TEOS en medio básico y luego se añadió el vidrio. La mezcla fue sinterizada entonces mediante uno o dos pasos a 750 °C en atmósfera de argón y también mediante prensado en caliente a 750 °C. Los compactos obtenidos presentaron bastante porosidad, mayor de un 11%, y se observó la formación de cristobalita cuando se realizaba el proceso en dos pasos. Las propiedades mecánicas observadas en los vidrios con NTC fueron peores que las del vidrio sinterizado sin NTC, sin embargo disminuyó la resistividad eléctrica desde  $10^5$  a  $11 \Omega\text{cm}$ . Por otro lado, Guo [258,259] utilizó una dispersión de  $\text{SiO}_2$  coloidal para preparar composites con un 5 y 10 % de MWCNT y posterior sinterización mediante descarga eléctrica (Spark Plasma Sintering SPS). Se observó un incremento de  $K_{\text{IC}}$  comprendido entre un 101 y un 150% (siendo el valor más alto de  $2.68 \text{ MPam}^{1/2}$ ) respecto a la muestra sinterizada de  $\text{SiO}_2$  monolítica determinado mediante indentación Vickers. También se estudió su conductividad eléctrica y térmica obteniendo valores de 65 S/m y 4.1 W/mK, respectivamente. En el proceso de sinterización se observó la presencia de cristobalita pero no aparecían dañados los MWCNT.

La preparación de composites de  $\text{SiO}_2$ /NTC mediante el método sol-gel ha sido muy empleada por varios autores ya que consideran que es el método que consigue una mejor dispersión de los NTC. La molécula TEOS sufre hidrólisis y condensación lo que conduce a la formación de una red vía enlace Si-O-Si. Algunos autores como De Andrade [263], Zhang [264] y Berguiga [265] han funcionalizado previamente las NTC para mejorar la interacción con la

## Introducción.

matriz de SiO<sub>2</sub>. Zhang observó que los NTC funcionalizados presentaban mayor tenacidad, hasta en un 53%, en ensayos a compresión que el monolito de SiO<sub>2</sub> sin NTC o con NTC de funcionalizados. Por otro lado, también se han utilizado surfactantes para mejorar la dispersión de NTC prístinos en el sol. Ning [262] comparó los composites preparados con y sin el uso de surfactante en el procesado por sol-gel con un 5% de MWNT. La resistencia a la flexión se incrementó de 70 a 97 MPa y el factor  $K_{IC}$  se incrementó de 2.18 a 2.46 MPam<sup>1/2</sup>.

De Andrade [270] preparó un composite con un contenido en DWCNT 0.29% con el objetivo obtener un material con un muy bajo umbral de percolación de conductividad eléctrica. Los DWCNT fueron funcionalizados previamente a su sinterización mediante SPS. La conductividad eléctrica fue de  $6 \times 10^{-3}$  S/cm y se observó la presencia de cristobalita.

En otros trabajos se ha utilizado el procesado por sol-gel con otros óxidos aparte de SiO<sub>2</sub> para disminuir la temperatura de sinterización. Boccaccini [269] ha utilizado el proceso sol-gel de un material de borosilicato con un 0.05 a 3 % contenido de NTC previamente funcionalizados y se llevó a cabo la sinterización por prensado en caliente a 800 °C. Los composites mostraron una conductividad eléctrica de  $5 \times 10^{-3}$  S/m y unas ligeras mejoras en el esfuerzo a compresión, dureza y conductividad térmica con respecto del vidrio sin NTC.

Todd [266] ha empleado el proceso sol-gel de un aluminoborosilicato para producir composites con un 5% de SWCNT y MWCNT. Los NTC fueron primero purificados mediante vapor a 900 °C y luego funcionalizados con amoníaco/etanol y sinterizados por prensado en caliente entre 850-1150 °C. Después de la sinterización se observó la cristalización de cristobalita y mullita a consecuencia del tratamiento térmico. Los vidrios reforzados con SWCNT y MWNT mostraron una dureza Vickers ligeramente superior a 9 y 8 GPa, respectivamente, siendo el del vidrio no reforzado de 7.3 GPa. Posteriormente [267,271] se estudió la influencia de la dispersión en la mejora de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas en composites con 2.5- 15% de MWCNT en un vidrio de aluminoborosilicato según el método anterior. Se observó una disminución de la microdureza y del módulo Young de los composites con MWCNT con respecto del vidrio sin nanotubos, si bien en este caso se utilizó un método distinto para la determinación de microdureza. Por otro lado, mediante el ensayo de flexión a 4 puntos se observó un incremento de la resistencia a la flexión en un 100%, y de un 150% de la resistencia a la fractura del vidrio reforzado con un 10% MWCNT con respecto del vidrio sin MWCNT. La conductividad eléctrica fue de 210 S/m y la conductividad térmica 2.2 W/mK en el composite con un 15% de MWCNT. Por último, Todd [272] utilizó una aproximación bastante diferente para obtener un composite de vidrio de aluminoborosilicato/MWCNT. Los MWCNT fueron sintetizados alineados y se infiltró el sol-gel entre los MWNT mientras se mantenían alineados. El producto fue sinterizado en atmósfera

de argón a 900 °C. El composite presentó una conductividad eléctrica de 500-800 S/m y una conductividad térmica de 15.8 W/mK que son los mejores valores obtenidos por ahora para este tipo de composites de SiO<sub>2</sub>/NTC. Sin embargo, el composite mostró una densidad relativa bastante baja de 40-60%.

En la Tabla I.- 3 se han resumido los principales resultados de los composites SiO<sub>2</sub>/NTC obtenidos por los métodos de mezclado de polvo o sol-gel. De forma global se puede decir que mediante la incorporación de NTC se mejoran las propiedades eléctricas hasta convertir el material aislante en un material semiconductor. Entre otras aplicaciones, estos materiales se presentan como unos buenos candidatos en el campo del apantallamiento de interferencia electromagnética [273,274]. Las mejoras en la conductividad térmica son más modestas, lo que se ha relacionado por la presencia de una resistencia interfacial entre los NTC y la matriz y también de un valor de conductividad térmica mucho menor de la teóricamente establecida para MWCNT. Por último, se ha observado una mejora en la resistencia a la flexión y una disminución de la dureza y del módulo de Young con respecto de los monolitos sin NTC en los mejores tratamientos. En este sentido, las investigaciones sobre el comportamiento de las NFC durante la fractura parecen indicar un reforzamiento debido a crack bridging y crack deflection pero un mucho menor por el pull-out de las fibras. En definitiva, los mejores composites se han obtenido utilizando procedimientos de sinterización a baja temperatura a partir de matrices de más bajo punto de fusión o menor tiempo utilizando SPS y normalmente asistidos por procedimientos que mejoren la dispersión de los NTC y la sílice.

**Tabla I.- 3. Resumen de los mejores propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas obtenidas con composites SiO<sub>2</sub>/NTC.**

	<b>MWCNT</b> (%)	<b>C. Eléctrica</b> (S/m)	<b>C.Térmica</b> (W/mK)	<b>K<sub>IC</sub></b> (MPam <sup>1/2</sup> )	<b>Dureza</b> (GPa)
<b>Sol-gel</b>	0.29	0.6	-	-	-
<b>SiO<sub>2</sub> coloidal</b>	10	65	4.1	2.68	-
<b>Sol-gel Si/B/Al</b>	15	210	2.2		7.7
<b>Sol-gel Si/B/Al</b>	10 (alineados)	500-800	15.4	-	-





## **II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

La obtención del nanocomposite vidrio/NFC se ha realizado mediante la formación *in situ* de nanofibras de carbono por descomposición catalítica de metano a elevadas temperaturas en un vidrio poroso y posterior sinterización del mismo. Se utilizaron dos tipos de vidrios porosos: un vidrio poroso comercial de varios tamaños de poro, y varios vidrios porosos experimentales (obtenidos en laboratorio) en los que los poros se formaron a partir de un proceso de separación de fases y lixiviación. Los vidrios experimentales fueron preparados a partir del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ . En los dos tipos de vidrios porosos (comercial y experimental) fue depositada una fase catalítica, mediante la precipitación de acetato de níquel ( $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ ). Esta fase catalítica será la que produzca la descomposición catalítica de metano y la formación de las NFC. Esquemáticamente el proceso puede ser dividido: en fusión de materias primas para obtener los vidrios de silicoborato de sodio, separación de fases de estos vidrios, lixiviación para la formación poros, impregnación del vidrio poroso con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , formación de NFC mediante descomposición catalítica de metano y, finalmente, sinterización para obtener un material nanocomposite denso. En la Fig. II.- 1 se muestra el esquema del proceso.

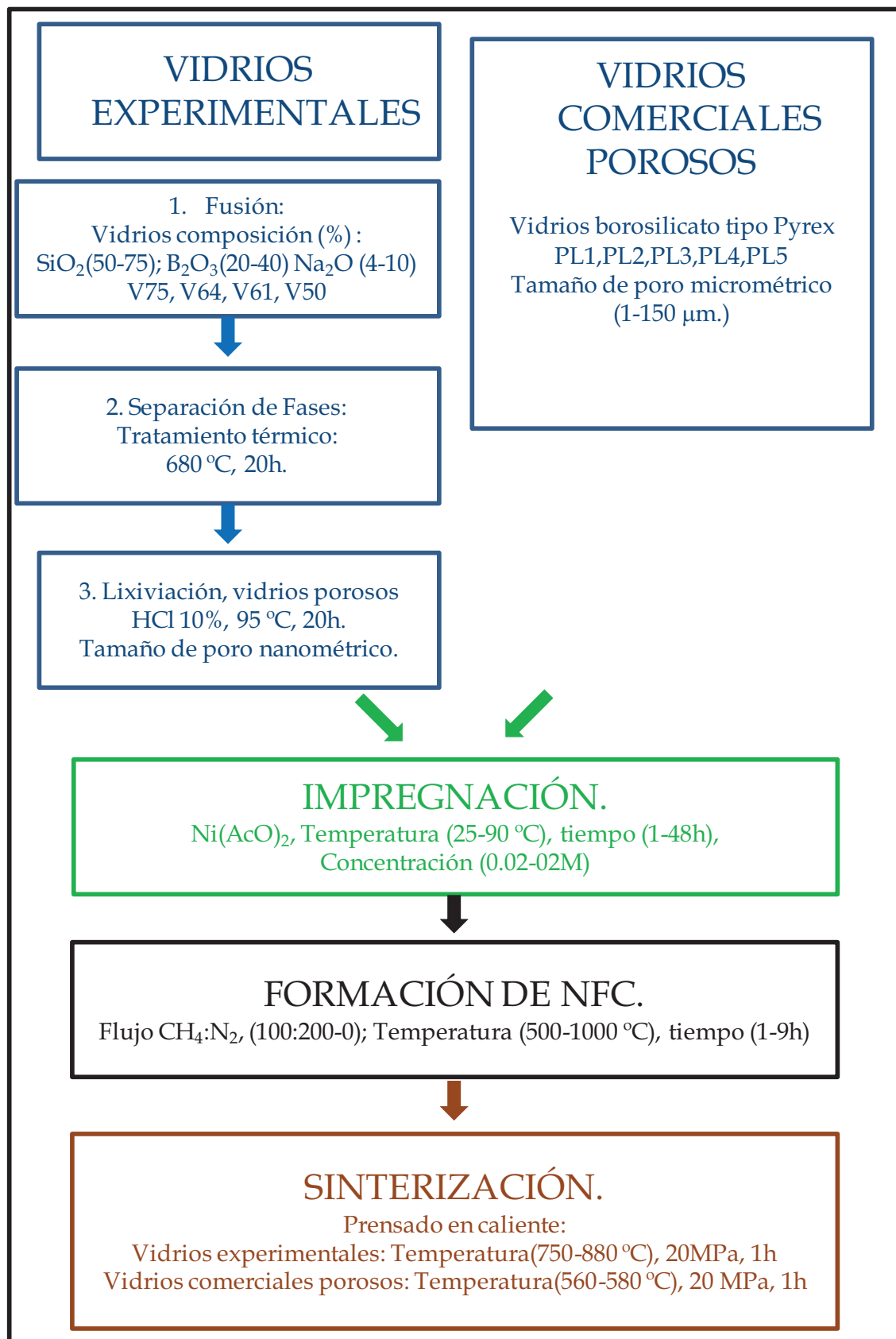


Fig. II.- 1. Esquema del proceso de formación de NFC in situ en un vidrio poroso.

## II.1 VIDRIOS EXPERIMENTALES.

### II.1.1. FUSIÓN DE VIDRIOS.

Se prepararon cuatro vidrios de diferente composición. Cada composición estaba dentro del intervalo de separación de fases del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ . El intervalo de composición en este sistema es aproximadamente  $\text{SiO}_2$  (80-30%);  $\text{B}_2\text{O}_3$  (60-15%);  $\text{Na}_2\text{O}$  (1-10%) [41]. En la Tabla II.- 1 se recoge el análisis químico y la temperatura crítica ( $T_c$ ) de los vidrios fundidos así como la nomenclatura que se dará a cada uno de ellos durante toda esta memoria.

Tabla II.- 1 Análisis químico de los vidrios fundidos.

Nombre	Peso (%)				$T_c$ (°C)
	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
V75	75.4	19.6	4.0	0.27	749
V64	64.5	30.6	3.8	0.63	754
V61	61.3	32.5	5.3	0	755
V50	50.7	38.7	9.8	0	729

#### II.1.1.1. Materias primas de la fusión de los vidrios.

Los vidrios experimentales fueron obtenidos mediante fusión a 1450 °C, en un horno de gas. Como fuente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  las materias primas utilizadas fueron arena, óxido de boro y carbonato sódico, respectivamente. En el proceso de fusión, el carbonato sódico se descompone en  $\text{CO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  cuando se alcanza una temperatura aproximada de 700 °C. Todas las materias primas presentaron una pureza superior al 99%.

#### II.1.1.2. Procedimiento experimental de la fusión de los vidrios.

Todos los vidrios experimentales fueron fundidos de acuerdo a las siguientes condiciones. Inicialmente las materias primas fueron molidas y mezcladas mecánicamente para conseguir una buena homogeneización. Las materias primeras fueron entonces depositadas en un crisol de porcelana y calentadas mediante un horno de fusión de gas. La composición de la mezcla de gas fue de propano y aire comprimido. La temperatura fue

### Procedimiento experimental

elevada desde la ambiente hasta 700 °C, se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora hasta que se produjo la descomposición del carbonato sódico. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 1400 °C. Se mantuvo la temperatura durante 4 horas y finalmente se coló el vidrio en un molde de latón. La probeta de vidrio obtenida fue fragmentada y refundida de nuevo durante otras 4 horas a 1400 °C, con la intención de eliminar burbujas y homogeneizar el vidrio obtenido.

Las probetas de vidrio obtenidas fueron tratadas térmicamente (recocidas) para aliviar las tensiones generadas durante el proceso de enfriamiento en la fusión. Se utilizaron dos ciclos térmicos distintos según el ciclo de recocido propuesto por Corning [275] y en función de los datos de dilatometría obtenidos para cada uno de los vidrios. El vidrio V75 fue sometido al siguiente tratamiento térmico: se calentó de 25 a 539 °C a 2 °C/min, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas, se bajó a 0.2 °C/min hasta 364 °C, se continuó con un nuevo descenso a 0.4 °C/min hasta 314 °C y, finalmente un último descenso a 2 °C/min hasta 25 °C. Por otro lado, los vidrios V64, V61 y V50 fueron sometidos al tratamiento térmico expuesto a continuación: subida de 25 a 561 °C a 2 °C/min, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas, se bajó 0.2 °C/min hasta 377 °C, luego un descenso a 0.4 °C/min hasta 327°C y finalmente un último descenso a 2°C/min hasta 25°C.

#### **II.1.2. SEPARACIÓN DE FASES DE LOS VIDRIOS EXPERIMENTALES.**

El intervalo de temperaturas en el que se produce la separación de fases en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  depende la composición del vidrio [275]. Existe un límite superior de temperatura conocida como Temperatura crítica a partir de la cual las fases no se pueden separar y, también, hay un límite inferior en el cual la viscosidad es lo suficientemente alta como para que las fases tampoco puedan separarse. Para determinar unas condiciones de tratamiento térmico adecuadas para todas las composiciones utilizadas en esta Tesis, se realizó un estudio de la temperatura y tiempo en los casos de los vidrios con mayor y menor contenido en  $\text{SiO}_2$ . Estos experimentos se llevaron a cabo a 650, 680 y 715 °C y durante 5, 12, 20 y 64 horas. A partir de estos estudios se decidió realizar la separación de fases a 680 °C durante 20 horas en las otras dos composiciones. Así pues, para todos los vidrios de esta Tesis se han utilizado las siguientes condiciones: 680 °C, 20 horas, velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min.

### **II.1.3. LIXIVIACIÓN DE LOS VIDRIOS SEPARADOS EN FASES.**

Después del tratamiento térmico de los vidrios experimentales se obtiene una separación de fases con una fase muy rica en  $\text{SiO}_2$  y otra enriquecida en  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ . La fase de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  es extraída selectivamente en ácidos minerales, siendo la fase silíceo insoluble. El resultado es que se obtiene un vidrio poroso con un esqueleto fundamentalmente de  $\text{SiO}_2$ .

Se utilizó una disolución de HCl al 10 % peso, 2.8 M. La disolución fue preparada por dilución en agua destilada del HCl al 32 %.

Se lixiviaron los vidrios experimentales que habían sido separados en fases mediante tratamiento térmico a 680 °C y 20 horas de duración. Todos los vidrios fueron molidos y tamizados para obtener fracciones de tamaño de partícula entre 200 y 300 micrómetros. En todas las lixiviaciones se mantuvo una proporción de 3 g de vidrio por 100  $\text{cm}^3$  de disolución. En una lixiviación típica se procedió de la siguiente manera: en un matraz de 250  $\text{cm}^3$ , equipado con un refrigerante de reflujo, se introdujeron 100  $\text{cm}^3$  de HCl 2.8 M. Se calentó el matraz hasta alcanzar la temperatura de 95 °C, mientras tanto se agitó mecánicamente a 300 r.p.m y posteriormente 3 g de vidrio fueron incorporados al medio. La reacción se dejó a 95 °C y agitación mecánica durante 20 horas para todos los vidrios estudiados. Finalizado este tiempo, cada vidrio fue lavado 7 veces con 100  $\text{cm}^3$  de agua, grado miliQ, filtrado y secado durante 24 horas a 180 °C.

## **II. 2. VIDRIOS POROSOS COMERCIALES.**

Los vidrios porosos comerciales son vidrios de borosilicato tipo Pyrex de coeficiente de dilatación 3.3 de acuerdo a la norma ISO 3585 y están sinterizados de acuerdo a la norma ISO 4793. En la Tabla II.- 2 se recogen los tamaños de diámetro de poro, composición y densidad de los vidrios porosos comerciales utilizados. Otras propiedades de vidrios de esta composición de acuerdo a las referencias técnicas aportadas por la marca comercial son: microdureza Vickers 5.4 GPa, microdureza Knoop 4.1 GPa, módulo elástico 64 GPa,  $K_{IC}$  0.77  $\text{MPam}^{1/2}$ , conductividad térmica 1.1 W/Km, conductividad eléctrica  $10^{-11}$  a  $10^{-15}$  S/m.

Tabla II.- 2. Características técnicas de los vidrios porosos comerciales utilizados.

Nombre	D poro ( $\mu\text{m}$ )	$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (% peso)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
PL1	100-160	81/13/4/2	2.23
PL2	40-100		
PL3	16-40		
PL4	10-16		
PL5	1-4		

### **II.3. IMPREGNACIÓN CON ACETATO DE NÍQUEL.**

Una vez que se obtuvieron los vidrios porosos por separación de fases y posterior lixiviación, y se tenían los vidrios porosos comerciales, fueron impregnados con una fase catalítica de níquel por precipitación de acetato de níquel. Se utilizó acetato de níquel tetrahidrato que fue disuelto en  $\text{H}_2\text{O}$  grado miliQ en diferentes grados de concentración.

Los vidrios porosos experimentales fueron impregnados con unas disoluciones de 0.2 o 0.02 M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , además en el vidrio V50 se estudió también la impregnación con 0.04 y 0.1 M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . En todos los casos la impregnación se llevó a cabo a 90 °C durante 48 horas.

Los vidrios comerciales porosos fueron impregnados con una disolución 0.2 M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  a 90 °C, durante 48 horas. Por otro lado, en el caso del vidrio PL5 se estudió la variación de la concentración y del tiempo. En el caso de la concentración se estudiaron disoluciones de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  de 0.02 y 0.04, 0.1 y 0.2 M a 90 °C durante 48 horas, mientras que para el tiempo se estudiaron impregnaciones a 1, 6, 12 y 48 horas con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M a 90 °C. En la

Tabla II.- 3 se resumen los experimentos realizados.

En todos los casos se mantuvo la misma relación de masa de vidrio 2.5 g con respecto al volumen de disolución de acetato de níquel de 100  $\text{cm}^3$ . Sin embargo, la principal diferencia en la impregnación fue que los vidrios experimentales estaban en forma de partícula de 200 – 300  $\mu\text{m}$ , mientras que los comerciales fueron piezas de 2x2x0.8  $\text{cm}^3$ .

En una impregnación típica se procedió de la siguiente manera: en un matraz de 250 $\text{cm}^3$ , equipado con un refrigerante de reflujo, se introdujeron 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  y 5 g. de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . Se calentó el matraz hasta alcanzar la temperatura de 95 °C, mientras se agitó mecánicamente a 300 r.p.m. Posteriormente se añadieron los 2.5 g. de vidrio poroso. La

reacción se dejó a 90 °C y agitación mecánica durante 48 horas. Finalizado este tiempo, el vidrio fue lavado 7 veces con 100 cm<sup>3</sup> de agua, grado miliQ, filtrado y secado durante 24 horas a 180 °C.

**Tabla II.- 3. Resumen de experimentos de impregnación con Ni(AcO)<sub>2</sub>.**

	Vidrio	Ni(AcO) <sub>2</sub> (M)	tiempo(h)	Temperatura (°C)
<b>Experimentales</b>	V75Ni002	0.02	48	90
	V75Ni02	0.2		
	V64Ni002	0.02		
	V64Ni02	0.2		
	V6Ni002	0.02		
	V61Ni02	0.2		
	V50Ni002	0.02		
	V50Ni004	0.04		
	V50Ni01	0.1		
	V50Ni02	0.2		
<b>Comerciales</b>	PL1Ni02	0.2	48	90
	PL2Ni02			
	PL3Ni02			
	PL4Ni02			
	PL5Ni002	0.02	48	90
	PL5Ni004	0.04		
	PL5Ni01	0.1		
	PL5Ni02	0.2		
	PL5Ni1h	0.2	1	90
	PL5Ni6h		6	
	PL5Ni12h		12	
	PL5Ni24h		24	
	PL5Ni25C	0.2	48	25
	PL5Ni50C			50
	PL5Ni70C			70



## **II.4.FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO IN SITU.**

Después de que las muestras fueron impregnadas se procedió a la formación de nanofibras de carbono en los poros donde se encuentra depositada la fase catalítica. La formación de nanofibras de carbono se produce por descomposición catalítica de metano a altas temperaturas. El vidrio poroso impregnado se introdujo en un horno tubular de alúmina no porosa. Como atmósfera del horno se empleó una mezcla de gases  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  en diferente proporción. Las purezas del  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  utilizados fueron superiores al 99.99%.

La formación de nanofibras de carbono se realizó mediante la descomposición catalítica de metano por el níquel metálico que se encuentra en el interior de los vidrios porosos. En una reacción típica, 1 g de vidrio, en forma de polvo en los vidrios experimentales y como pieza para en los vidrios comerciales, se introduce en un horno tubular y se calienta a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar  $600\text{ }^\circ\text{C}$  manteniéndose esta temperatura durante 3 horas. Finalmente se enfría de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . El caudal de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  de 100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  se mantiene constante desde el inicio del calentamiento hasta que la temperatura desciende a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . La velocidad de calentamiento, temperatura y tiempo de tratamiento fueron controlados digitalmente. La relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  fue controlado por dos llaves micrométricas de aguja independientes.

Con el propósito de encontrar las condiciones más idóneas para la obtención de nanofibras de carbono se realizó un estudio en profundidad con el vidrio V50 impregnado con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M,  $90\text{ }^\circ\text{C}$  (48 h). Se evaluó la influencia de la temperatura desde 500 hasta  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción desde 1 hasta 9 horas, y relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:200, 100:100, 100:50, 100:25, 100:0  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Por último se estudió la influencia del contenido de catalizador a partir de los vidrios impregnados con 0.02, 0.04 y 0.1 M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . A partir de los resultados obtenidos para el vidrio V50 se fijaron las condiciones siguientes:  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h y relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100 que se aplicaron al resto de los vidrios experimentales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 y 0.02 M. Por otro lado, también fueron sometidos al mismo tratamiento de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 h y flujo de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  los vidrios comerciales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M. Además en el vidrio PL5 se estudiaron otras condiciones de impregnación a diferente concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  y tiempo de reacción como se recoge en la Tabla II.3. Por otro lado, en la Tabla II.- 4 se han resumido los experimentos realizados.

Tabla II.- 4 Resumen de los experimentos de formación de NFC realizados.

	Nombre	Ni(AcO) <sub>2</sub>	T (°C)	t(h)	Relación CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)
Experimentales	V5002C500C	0.2M 90 °C 48h	500	3	100/100
	V5002C600C		600		
	V5002C700C		700		
	V5002C800C		800		
	V5002C900C		900		
	V50021000C		1000		
	V5002600C6h		600	6	
	V5002C700C6h		700		
	V5002C800C6h		800		
	V5002C1h	0.2M 90 °C 48h	600	1	100/100
	V5002C2h			2	
	V5002C3h			3	
	V5002C6h			6	
	V5002C9h			9	
	V5002C-100:200	0.2M 90°C 48h	600	3	100/200
	V5002C-100:100				100/100
	V5002C-100:50				100/50
	V5002C-100:25				100/25
	V5002C-100:0				100/0
	V50002C	0.02M 90 °C 48h	600	3	100/100
	V50004C	0.04 M 90 °C 48h			
	V5001C	0.1M 90 °C 48h			
	V5002C	0.2M 90 °C 48h			
	V75002C	0.02M 90 °C 48h	600	3	100/100
	V7502C	0.2M 90°C 48h			
	V64002C	0.02M 90 °C 48h			
	V6402C	0.2M 90°C 48h			
	V61002C	0.02M 90 °C 48h			
	V6102C	0.2M 90°C 48h			
Comerciales	PL102C	0.2M 90 °C 48h	600	3	100/100
	PL202C				
	PL302C				
	PL402C				
	PL5002C	0.02M 90 °C 48h	600	3	100/100
	PL5004C	0.04M 90 °C 48h			
	PL501C	0.1M 90 °C 48h			
	PL502C	0.2M 90 °C 48h			
	PL502C1h	0.2M 90 °C 1h			
	PL502C6h	0.2M 90 °C 6h			
PL502C12h	0.2M 90 °C 12h				
PL502C24h	0.2M 90 °C 24h				
PL502C-100:0	0.2M 90 °C 48h			100/0	

## **II.5.OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITES. SINTERIZACIÓN POR PRENSADO EN CALIENTE.**

Inicialmente se intentaron sinterizar los nanocomposites de vidrio/NFC mediante sinterización convencional en horno tubular a alta temperatura pero los resultados no fueron satisfactorios por problemas en la degradación de las NFC y falta de densificación. Posteriormente, se utilizó la técnica de prensado en caliente, donde las muestras son conjuntamente calentadas y prensadas uniaxialmente. Los experimentos realizados se han recogido en la Tabla II.- 5.

**Tabla II.- 5 Resumen de experimentos de sinterización por prensado en caliente.**

Vidrio	Nombre	T (°C)	t(h)	Diámetro (cm)	Presión (MPa)
Experimentales	HPV50C750	750	1	1	20
	HPV50C800	800			
	HPV50C850	850			
	HPV50C865	865		1/1.5	
	HPV50C880	880		1	
	HPV75C	850		1.5	
	HPV64C	820			
	HPV6102C	830			
Comerciales	HPPL5C	580	1	1.5	20
	HPPL4C				
	HPPL3C				
	HPPL2C				

Las condiciones utilizadas en el prensado en caliente fueron 20 MPa y atmósfera de argón. La presión es ejercida de forma uniaxial y se utilizaron troqueles cilíndricos de 1 y 1.5 cm de diámetro. Las temperaturas de sinterización utilizadas dependieron de cada vidrio en particular. Para el caso de los vidrios obtenidos experimentalmente se estudió la sinterización del vidrio V50. Así en este caso se probaron las temperaturas de 750, 800, 850, 865 y 880 °C. Se consideró que las mejores condiciones de sinterización fueron las que conseguían una mayor densidad, que para este vidrio V50 fue la de 865°C. Sin embargo las temperaturas elegidas para los vidrios V75, V64 y V61 se calcularon de acuerdo a la temperatura a la que el área de las probetas de microscopía de calefacción analizadas en las mismas condiciones que el vidrio V50 con NFC era igual al que éste presentaba a 865 °C. Además también se sinterizó a 865 °C el vidrio V50Ni02 sin tratamiento de formación de NFC para comparar las propiedades obtenidas con los vidrios con y sin NFC. Finalmente, en el caso de los vidrios comerciales se

han utilizado temperatura 580 °C, que era ligeramente superior a su temperatura de transición vítrea (525°C)[275].

## **II.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **Análisis elemental de C, Si, B, Na, Al y Ni.**

En los vidrios experimentales fundidos y separados en fases del capítulo III y posteriormente lixiviados, capítulo IV, se realizó el análisis elemental de Si, B, Na y Al. A partir de este análisis elemental fue determinado el contenido de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el capítulo V se estudia la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . En los vidrios experimentales, V75NiO2, V64NiO2, V61NiO2 y V50NiO2 y en el vidrio comercial PL5NiO2 se determinó el contenido en Ni. En el capítulo VI se estudia la formación de NFC in situ en los vidrios y se determinó el contenido en Cobtenido. El tratamiento de las muestras antes de su análisis químico consistió simplemente en una molienda y tamizado hasta tener un tamaño de partícula menor de 50 micrómetros. El análisis de cada elemento se realizó de acuerdo a los siguientes métodos.

El contenido en silicio de los vidrios se determinó mediante gravimetría de  $\text{SiO}_2$ .

El contenido en sodio fue analizado mediante fotometría de llama en un espectrómetro Perkin Elmer 2100, con corrector de lámpara de deuterio. Esta técnica se emplea en el laboratorio en su forma de emisión para la determinación de los elementos alcalinos: Na, K, Li, obteniendo buenos resultados en un amplio margen de concentración. Previamente se ha de realizar un ataque de las muestras para poner en disolución los elementos a determinar.

El contenido en boro y níquel se ha analizado mediante un espectrómetro de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), en un espectrómetro IRIS ADVANTAGE de Termo JarrelAsh, equipado con un sistema de visualización dual, una fuente de radiofrecuencia de 40, 68 MHz, red de difracción tipo “Echelle”, y detector de estado sólido de transferencia de carga (CID). Las muestras fueron medidas en disolución, por lo que se ha de realizar previamente un ataque de las mismas que varía dependiendo del tipo de muestra. Normalmente se realiza una disgregación con mezcla alcalina en crisol de platino, y posterior extracción ácida del fundido.

## Procedimiento experimental

El contenido de aluminio fue analizado mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos X. Las muestras son preparadas para el análisis en forma de perlas. El espectrómetro dispone de ánodo de rodio, seis cristales analizadores y detector de flujo y centelleo.

El contenido en carbono ha sido determinado mediante un equipo analizador de carbono y azufre de la marca LECO y modelo CS-200. Se pesan aproximadamente unos 100 mg de muestra y se introduce en un crisol junto con un acelerador. El crisol se introduce dentro de un horno que llega hasta 2300 °C y conjuntamente con la atmósfera de oxígeno que hay dentro del horno, se produce la combustión de la muestra. El carbono presente en la muestra se transforma en CO<sub>2</sub> que posteriormente es empleado para cuantificar la cantidad total de carbono en la muestra mediante el empleo de una célula infrarroja.

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

Los vidrios separados en fases del capítulo III fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). El tratamiento de la muestra antes de la realización del análisis consistió en la fractura de las probetas obtenidas después del tratamiento térmico de separación de fases. La muestra es entonces atacada con HF sobre la superficie de fractura, se produce una extracción de SiO<sub>2</sub> en mayor grado en la fase más débil químicamente con lo que se genera una superficie con diferente rugosidad. La muestra es entonces recubierta con grafito para obtener una réplica de la superficie que es la que finalmente se mide en el microscopio electrónico de transmisión.

Posteriormente las NFC obtenidas en los tratamientos a 600 °C (3h) y relación de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min, también fueron analizadas mediante MET. Antes de su observación los vidrios con NFC fueron molidos, tamizados por debajo de 100 micrómetros y dispersados en etanol y de tal manera observados.

Se ha utilizado un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H-7100 empleando energías del haz de electrones de 125 kV Hitachi H-7100 (125kV), equipado con un sistema de microanálisis EDS Rontec.

### **Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.**

Se ha caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB) la microestructura de los vidrios experimentales lixiviados obtenidos en el capítulo VI. Además también fueron estudiadas la morfología y distribución de las NFC obtenidas en los tratamientos con CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> de los vidrios experimentales y comerciales tratados con NFC creadas

in situ y por último, la evolución con la temperatura de la sinterización del nanocomposite V5002C del capítulo VI.

No se realizó ningún pre-tratamiento a las muestras antes de su observación por MEB en ninguno de los experimentos realizados excepto una previa metalización de la superficie para hacerla conductora, mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro de aproximadamente 10 nm. Este recubrimiento permite además eliminar los efectos de carga y degradación térmica durante la observación.

Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de cátodo frío equipado con una pre-cámara para facilitar la introducción de la muestra, modelo FE-SEM Hitachi S-4700. El microscopio tiene una resolución de 1,5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV y está equipado con dos sistemas de microanálisis EDS y WDS de Noran.

#### **Microscopía de calefacción.**

Los vidrios V7502C, V6402C, V6102C, V5002C y PL502C fueron estudiados mediante microscopía de calefacción. Los vidrios fueron previamente molidos y prensados hasta obtener una probeta de pequeño tamaño. Los ensayos fueron realizados en un horno SPT-M122CE, Leica instrument equipado con una cámara CCD de Sony. Los análisis se realizaron en una atmósfera de N<sub>2</sub> entre 25-1625 °C, a una velocidad de 7 °C/min. Mediante un software de análisis de imagen, el equipo registra la variación del área con la temperatura a partir de fotografías de la probeta grabadas periódicamente.

#### **Espectroscopía Infrarroja.**

Se han utilizado las siguientes técnicas de espectroscopía infrarroja de transmisión de transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR) y espectroscopía de reflectancia difusa de transformada de Fourier (DRIFT) en los vidrios experimentales separados en fases del capítulo III, lixiviados del capítulo IV e impregnados tanto experimentales como comerciales porosos con Ni(AcO)<sub>2</sub> del capítulo V.

#### **Espectroscopía infrarroja de transmisión por transformada de Fourier.**

Los espectros de transmisión de infrarrojo fueron registrados con un espectrómetro modelo Spectrum BX de Perkin Elmer de transformada de Fourier. Las muestras fueron diluidas en KBr al 0.5% y prensadas con 8 toneladas de peso durante 5 minutos y a vacío para formar

### Procedimiento experimental

pastillas cilíndricas. En todos los casos se realizaron 10 barridos en el intervalo 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Antes de realizar el análisis se realiza la sustracción del “background” del equipo para que no se produzca interferencia del entorno con la muestra.

#### **Reflectancia total atenuada.**

Los espectros de reflectancia total de infrarrojo fueron registrados con un espectrómetro modelo Spectrum BX equipado con el dispositivo MIRacle™ de Perkin Elmer de transformada de Fourier con una resolución 1  $\text{cm}^{-1}$  en el intervalo de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras fueron molidas hasta presentar un tamaño de partículas menor de 50 micrómetros. Cada muestra fue analizada con un “background” previo del equipo y con un total de 10 barridos. Mediante esta técnica se han caracterizado también los vidrios comerciales y experimentales tratados con  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  del capítulo VI, y sinterizados del capítulo VII.

#### **Reflectancia difusa de transformada de Fourier.**

Se ha empleado un espectrómetro Thermo Nicolet 6700 con detector DTGS con una resolución 1  $\text{cm}^{-1}$  en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . El equipo permite recoger la radiación infrarroja en el intervalo entre 20 a 70° fuera de la normal. Las muestras fueron molidas hasta presentar un tamaño de partículas menor de 50 micrómetros y diluidas en KBr al 1%. Cada muestra fue analizada con un “background” previo del equipo y se realizaron un total de 64 barridos.

#### **Espectroscopía Raman.**

Los vidrios experimentales separados en fases y lixiviados de los capítulos III y IV, y los vidrios experimentales y comerciales tratados con  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  del capítulo VI y posteriormente sinterizados del capítulo VII respectivamente han sido caracterizados mediante espectroscopía Raman. Los vidrios separados en fases fueron previamente molidos hasta obtener partículas no mayores de 50 micrómetros antes de su caracterización, mientras que el resto de los vidrios fueron observados tal como fueron obtenidos.

Se ha utilizado un equipo de Renishaw modelo inVia irradiando la muestra con un láser de Ar a 514 nm (láser verde) y una energía de excitación de 2,54 eV. Las muestras fueron enfocadas con un microscopio óptico Leica y un objetivo de 50 aumentos. La adquisición de los espectros se realizó durante 10 segundos y con un total de 10 barridos por ensayo siendo el área de análisis aproximadamente de 1  $\mu\text{m}^2$ . Se utilizó un intervalo espectral comprendido

entre los 200 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Antes de la realización de los experimentos el equipo fue calibrado utilizando un patrón de silicio metálico que presenta una banda a 520  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Difracción de rayos X.**

Los vidrios experimentales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M, V75NiO2, V64NiO2, V61NiO2 y V50NiO2 y el vidrio comercial poroso impregnado también a la misma concentración PL5NiO2, del capítulo V, así como los tratamientos del vidrio V50NiO2 con  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  a diferente temperatura del capítulo VI fueron estudiados mediante difracción de rayos X (DRX). Antes del análisis, los vidrios fueron molidos y tamizados por debajo de 50 micrómetros. La difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens modelo Bruker D5000 con un voltaje de 40 kV y una intensidad de 20 mA. El equipo emplea como fuente de radiación la línea  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ ). Se utilizó un programa de barrido entre los ángulos 10 y 80 ° de  $2\theta$ , con un incremento de 0.05 ° y un tiempo de permanencia de 5 segundos. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) mediante el programa EVA.

Se ha utilizado la ecuación de Scherrer [277] para estimar el tamaño de cristal que presenta la fase Ni depositada. Esta ecuación relaciona la semianchura del pico de difracción con el tamaño de cristal de acuerdo a la ecuación:

$$D = K\lambda / L \cos \theta \quad (\text{Ecuación II. 1})$$

Donde  $D$  es el tamaño del cristal,  $K$  es una constante que normalmente toma el valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada,  $K\alpha$  de Cu (1.54018  $\text{\AA}$ ),  $L$  es la anchura a mitad de altura del pico seleccionado (en unidades de  $2\theta$ ) y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

### **Porosimetría de mercurio.**

Los vidrios lixiviados experimentales obtenidos en el capítulo IV y los vidrios experimentales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M del capítulo V fueron estudiados mediante porosimetría de mercurio. Las curvas de intrusión y extrusión de porosimetría de Hg se obtuvieron en un equipo Autopore II 9215 (Micromeritics). Las muestras fueron utilizadas en polvo tal cual fueron obtenidos previo secado durante 24 horas a 180 °C para eliminar humedad. Posteriormente fueron desgasificadas a 120 °C durante 20 horas. Esta técnica permite conocer la porosidad de los materiales y la distribución de tamaño de poro en el intervalo de 6 nm a 35  $\mu\text{m}$  (correspondiente a un intervalo de presiones de intrusión de Hg de



### Procedimiento experimental

206 a 0.03 MPa) que corresponde con la observación de macroporos (poros de más de 50 nm de tamaño) y parcialmente de mesoporos (poros de 2-50 nm de tamaño). En esta técnica se mide el grado de penetración de mercurio en los poros de las muestras a medida que se aumenta gradualmente la presión. Permite determinar el volumen de poro, superficie específica, así como las distribuciones de poro, tanto de volumen de poro como de área frente a tamaño de poro mediante la ecuación de *Washburn* [276] (Ecuación II.2).

$$r = -2\gamma \cos\theta / P \quad \text{(Ecuación II. 2)}$$

Donde  $r$  es el radio de los poros cilíndricos,  $P$  es la presión a la cual el mercurio penetra en los poros,  $\gamma$  es la tensión superficial del mercurio (0.485 N/m) y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el menisco que forma el mercurio y una superficie plana y no metálica ( $\theta \approx 140^\circ$ ).

En materiales pulverulentos, como es el caso de vidrios lixiviados de esta memoria, se ha observado que el volumen de intrusión de mercurio medido corresponde a la suma del volumen entre partículas de polvo y del volumen de poros internos que presenta las propias partículas [277,278]. En la representación del volumen de intrusión frente a la presión se distinguen dos zonas, como en la Fig. II.- 2. A bajas presiones, que corresponderían a tamaño de poro elevados del orden de micrómetros, se produce un aumento del volumen de la intrusión debido al volumen interparticular; posteriormente la curva aumenta suavemente hasta que se produce un salto brusco a cierta presión en la que se produce la intrusión de mercurio en el interior de los poros de las partículas. Esta presión se denomina presión de transición,  $P_t$ . En los vidrios lixiviados, las curvas de intrusión obtenidas han sido corregidas restando el valor del volumen de intrusión a la  $P_t$  lo que simplifica la comparación de la porosidad debida a los poros internos en las partículas. Por último, también conviene reseñar que esta técnica también determina la densidad geométrica o *bulk* que es la masa de la muestra dividido entre el volumen de la muestra, incluido el volumen interparticular y el volumen de poros abiertos y cerrados. Y la densidad aparente o *skeletal*, que es el cociente entre la masa de la muestra y el volumen de la muestra incluyendo los poros cerrados y los poros inaccesibles a la intrusión de mercurio y excluyendo el volumen de intrusión de mercurio, tanto de volumen interparticular como del de la propia porosidad de las partículas [279].

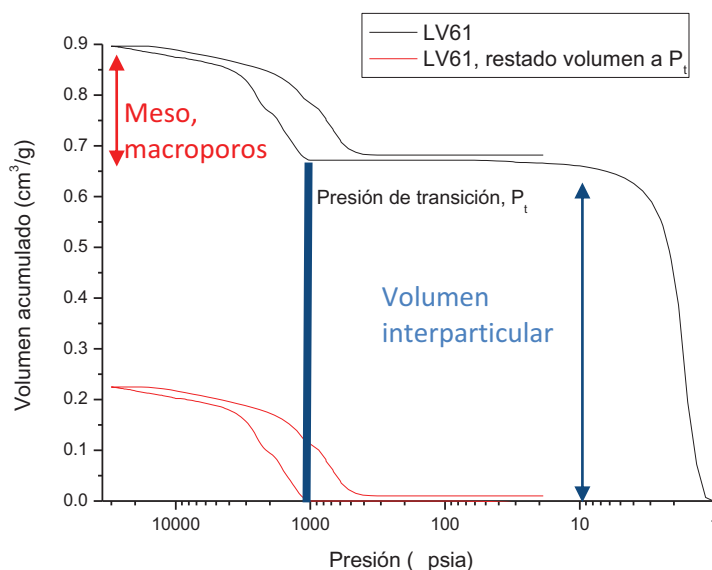


Fig. II.- 2. Representación de la curva de intrusión de mercurio del vidrio LV64 antes, color negro y después, color rojo, de aplicar la corrección de la  $P_t$ .

### Adsorción de Nitrógeno.

Los vidrios lixiviados experimentales obtenidos en el capítulo IV, los vidrios experimentales y comerciales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  del capítulo V, los vidrios experimentales y comerciales tratados con  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  del capítulo VI y los vidrios sinterizados del capítulo VII fueron estudiados mediante adsorción de nitrógeno. Antes de su análisis no se realizó ningún tipo de pre-tratamiento excepto el secado de las muestras a 180 °C durante 24 horas y desgasificado a 120 °C durante 20 horas.

Mediante esta técnica se ha estudiado la porosidad en el intervalo de tamaño entre 1 y 100 nm, que corresponden con los microporos (menores de 2 nm), con los mesoporos (de tamaño entre 2 y 50 nm) y parcialmente con los macroporos (de tamaño superior a 50 nm) [280]. El fundamento de esta técnica se basa en la adsorción de un gas inerte (adsorbato) como el nitrógeno que forma una monocapa en la superficie del sólido (adsorbente). El sistema gas/sólido se mantiene a una temperatura constante inferior a la temperatura crítica del gas, así, el volumen de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente depende de la presión relativa del gas. Esta técnica permite determinar la superficie, volumen de poros y distribución de tamaño de las muestras analizadas. En esta memoria se utiliza el método de Brunauer, Emmet y Teller, (BET) [281] para la determinación de la superficie específica. Mientras que se considera como volumen adsorbido total, el volumen adsorbido a la presión relativa más alta registrada por el equipo. Se ha utilizado el método de Barrett, Joyner y Halenda, (BJH) [282] para determinar la superficie, volumen y la distribución de tamaño de poro del orden de los mesoporos. Por último, en los vidrios lixiviados que puedan presentar microporos se ha

### Procedimiento experimental

estudiado su superficie y volumen mediante el método t-plot utilizando para el cálculo de espesor (t) la ecuación de Harkins-Jura [283]. En este método se compara la isoterma de la muestra con una isoterma de referencia de un material no poroso de características químicas similares a las de la muestra de estudio. A partir de la ecuación t, se puede construir una representación entre el volumen adsorbido frente a t, siendo t el espesor de capas de N<sub>2</sub> que se adsorben sobre la superficie de la muestra. En muestras no porosas la representación v-t presenta una línea recta, en muestras microporosas se observa una desviación hacia abajo a presiones relativas altas, mientras en muestras mesoporosas se observa una desviación hacia arriba.

La determinación de la superficie de microporos se realizó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$S_{\text{micro}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{externa}} - S_{\text{mesoporos}} \quad (\text{Ecuación II. 3})$$

En donde  $S_{\text{micro}}$  es la superficie de microporos,  $S_{\text{BET}}$  es la superficie calculada por el método BET y que se considera la superficie específica total,  $S_{\text{externa}}$  es la superficie externa sin incluir la superficie de mesoporos que se determina restando la superficie externa total de la superficie BET. La superficie externa total se calcula a partir de la pendiente que se obtiene con el ajuste de la t-plot, cuya ordenada en el origen es 0 y que presenta un valor muy similar a la superficie BET. Por último  $S_{\text{mesoporos}}$  es la superficie de mesoporos calculada por el método BJH.

El volumen de microporos se ha calculado por extrapolación a la ordenada de la representación v-t de la región lineal situada por encima de 0.5, es decir a presiones relativamente altas, pero por debajo de 1.0 [284].

### Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencia de barrido.

Los vidrios experimentales y comerciales tratados con CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> para la formación de NFC in situ, del capítulo VI y los vidrios sinterizados del capítulo VII fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico-calorimetría diferencial de barrido, (TG-DSC). No se realizó ningún pre-tratamiento a los vidrios del capítulo VI, mientras que las probetas obtenidas por sinterización mediante prensado en caliente del capítulo VI fueron molidas previamente al análisis realizado. Las condiciones de análisis fueron atmósfera de aire o nitrógeno con un barrido de temperatura de 25 a 1000 °C, velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min y se utilizó de 50 a 90 mg de muestra por análisis.

El equipo empleado en el análisis TG-DSC es el modelo SDT Q600 de TA Instruments. El control de la temperatura se realiza mediante un termopar de Pt/Rh, tipo R. Además del

registro de la pérdida de masa y del flujo de calor en función de la temperatura, el propio software del equipo calculaba la derivada de la pérdida de masa (DTG) frente a la temperatura. En este sentido se ha invertido el signo de la derivada, en los procesos de pérdida de masa se observa un valor positivo de la derivada en vez de negativo, mientras que en los de ganancia de masa el valor de la derivada es negativo. En las representaciones de TG-DSC primero aparece la pérdida de masa frente a la temperatura de la termogravimetría, luego el flujo de calor y finalmente la derivada de la pérdida de masa.

#### **Densidad Arquímedes.**

La densidad aparente en H<sub>2</sub>O de los vidrios sinterizados del capítulo VI fue calculada mediante inmersión en H<sub>2</sub>O aplicando el principio de Arquímedes. Las probetas obtenidas fueron primero pesadas y luego introducidas en el brazo de una balanza situada en el interior de un recipiente con H<sub>2</sub>O durante 10 minutos para determinar el volumen desplazado. El cálculo se realizó empleando la siguiente igualdad:

$$D = m_1 / (m_1 + m_2 \cdot d_{H_2O}) \quad (\text{Ecuación II. 4})$$

Donde  $m_1$  es el peso de la muestra seca,  $m_2$  es el peso de la muestra sumergida en agua y  $d_{H_2O}$  es la densidad del agua a la temperatura de medida.

#### **Picnometría de Helio.**

Se determinó la densidad real de los vidrios sinterizados del capítulo VII mediante picnometría de He. La medida consiste en el cálculo del volumen ocupado por una muestra de masa conocida a partir de los datos de diferencia de presión ejercida por una cantidad de gas He entre una célula de referencia y el valor en una célula después de ser introducida la muestra. Las medidas se realizaron en un picnómetro de He, de la marca Quantachrome Corporation modelo Monosorb Multipycnometer. El valor de densidad real obtenido puede presentar diferencias con la verdadera densidad del sólido si la muestra presenta adsorción de He y/o poros cerrados [279].

#### **Difusividad térmica.**

Se ha determinado la difusividad térmica en función de la temperatura de los vidrios sinterizados del capítulo VIII mediante el método de “laser-flash” (Thermalflash 2200, Holometrix Netzsch) en atmósfera de Argón, desde 100 hasta 700 °C. Las probetas cilíndricas obtenidas por sinterización fueron cortadas hasta presentar un espesor de 1

## Procedimiento experimental

mm. Cada temperatura fue ensayada al menos tres veces y los errores que aparecen en los gráficos corresponden a la precisión de la técnica que está estimada en un 7%.

### Calor específico.

El calor específico de los vidrios sinterizados del capítulo VIII fue determinado mediante un calorímetro diferencial de barrido, modelo Perkin Elmer DSC 71. Las muestras fueron encerradas en una cápsula de aluminio y sometidas a 4 ciclos de calentamiento/enfriamiento en atmósfera de Argón, desde 50 hasta 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las medidas de calor específico fueron determinadas en función de la temperatura mediante el método de comparación con un estándar de zafiro. A partir de la medida del flujo calorífico de zafiro y de la muestra en las mismas condiciones de atmósfera de Argón, intervalo de temperaturas y velocidad de calentamiento, se puede determinar experimentalmente el calor específico ( $C_p$ ) de la muestra a partir de la siguiente ecuación.

$$C_p \text{ (J/g } ^\circ\text{C)} = C_p(\text{zafiro}) * HF(\text{muestra}) / HF(\text{zafiro}) * \text{Peso}(\text{zafiro}) / \text{Peso}(\text{muestra}). \text{ (EcuaciónII. 5)}$$

Donde  $C_p$  es el calor específico de la muestra,  $C_p(\text{zafiro})$  es el calor específico del zafiro de acuerdo a la bibliografía,  $HF(\text{muestra})$  es el flujo de calor de la muestra y  $HF$  es el flujo de calor del zafiro y  $\text{peso}(\text{zafiro})$  y  $\text{peso}(\text{muestra})$  son la masa respectiva de zafiro y de la muestra.

### Conductividad térmica.

La conductividad térmica de los vidrios sinterizados del capítulo VIII fue calculada a partir de la densidad aparente (calculada mediante Arquímedes), la difusividad térmica y del calor específico de los vidrios sinterizados del capítulo VII a partir de la siguiente ecuación:

$$K = d * C_p * \alpha \text{ (EcuaciónII. 6)}$$

Donde  $d$  es la densidad en ( $\text{m}^3/\text{Kg}$ ),  $C_p$  es el calor específico en ( $\text{J/Kg}^\circ\text{K}$ ) y  $\alpha$  es la difusividad térmica en ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

### Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica de los vidrios sinterizados del capítulo VIII fue determinada mediante el método de los 4 polos mediante un multímetro Keithely Instruments Inc., modelo 2410. Los vidrios sinterizados con NFC medidos presentaron una respuesta óhmica en el intervalo de potencial de 0 a 20 V y de intensidad de 0 a 0.5 A probados. En el caso del vidrio HPV50NiO2 que no presenta NFC y es un aislante eléctrico, se utilizó un voltaje de 400 a 1100 V

y se midió una intensidad de corriente de  $3 \times 10^{-8}$  a  $10^{-5}$  A. Se utilizaron probetas prismáticas con los polos pintados de plata.

Los vidrios sinterizados obtenidos como probetas cilíndricas obtenidas fueron rectificadas mediante un proceso de cortado y desbastado para obtener probetas de dos tipos: en todos los vidrios experimentales y en el vidrio comercial HPPL5C probetas prismáticas de  $1 \times 0.2 \times 0.2$  cm, la medición de la conductividad se realizó sobre los extremos más alejados; en los vidrios comerciales HPPL4C, HPPL3C, HPPL2C y en el vidrio de referencia HPV50NiO2 sin NFC se utilizaron probetas cilíndricas de menos de 1 mm de espesor y 1 cm de diámetro, y la medición se realizó a su través.

### **Microdureza Vickers y Knoop.**

En los vidrios sinterizados del capítulo VII fue determinado la microdureza Vickers ( $H_V$ ) y Knoop ( $H_K$ ). La diferencia entre estas dos medidas se debe a la diferente geometría de las puntas microindentadoras: en la microdureza Vickers a geometría es piramidal de sección cuadrada y en la microdureza Knoop es piramidal pero de sección romboidal.

Antes de la indentación las probetas obtenidas por sinterización fueron pulidas a espejo. Después de la indentación las huellas fueron fotografiadas mediante un microscopio óptico de luz reflejada Axiophot-Zeiss con una cámara AxioZeiss MRc5 para el grabado de las imágenes. Los valores de microdureza se obtienen de la medida de la huella que queda en el material tras 15 s de carga, empleándose una pesa de 4.9 N. Cada ensayo se repitió diez veces mostrándose los resultados como la media de todas las medidas.

La microdureza Vickers y Knoop fueron determinadas a partir de la longitud de los ejes de las huellas obtenidas, mediante las siguientes ecuaciones:

$$H_V = 1.854P/L^2 \quad \text{(EcuaciónII. 7).}$$

Donde P es la carga y L la longitud de las diagonales de la huella.

$$H_K = P/(C_p * L^2) \quad \text{(EcuaciónII. 8).}$$

Donde L es la longitud de la hendidura observada en su eje largo,  $C_p$  Factor de corrección relativo a la hendidura, idealmente 0.070279 y P es la carga.

A partir de las indentaciones Knoop y Vickers se pueden calcular los valores de módulo de Young y el factor de intensidad de tensiones de acuerdo a las ecuaciones de Evans[285], Marshall 286] y Anstis [287].

El módulo de Young (E) se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E = H_V / [(-2.222 * L^2/L) + 0.312] \quad \text{(EcuaciónII. 9).}$$

### Procedimiento experimental

En donde E es el módulo de Young,  $H_v$  la microdureza Vickers,  $L_2$  es la diagonal de menor longitud de la huella romboédrica Knoop y L es la diagonal de mayor longitud de la huella Knoop.

El factor de intensidad de tensiones  $K_{Ic}$  puede ser calculado a partir del módulo de Young y de la longitud de las grietas que se forman después de una indentación Vickers de acuerdo a la siguiente expresión:

$$K_{Ic} = 0.016 * [E/H_v]^{1/2} * [P/(C)^{3/2}] \quad \text{(Ecuación II. 10)}$$

En donde E es el módulo de Young,  $H_v$  la microdureza Vickers, P es la carga y C es la longitud de la grieta formada durante la indentación Vickers.

Debido a que en algunos nanocomposites vidrio/NFC obtenidos a partir de vidrios comerciales no se pudo determinar la microdureza con la carga de 4.9N, también se estudió la microdureza con una carga de 0,9 N. En este caso se ha empleado un microindentador de la marca CSM Instruments S. A. Los valores de  $H_v$  y E son determinados a partir de las curvas de carga y descarga frente a desplazamiento [288].

### **III. SEPARACIÓN DE FASES.**

#### **III.1. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL.**

Como se comentó en Capítulo II, Procedimiento Experimental, se obtuvieron 4 vidrios de borosilicato de sodio situados en el intervalo de composición:  $\text{SiO}_2$  (50-75 %);  $\text{B}_2\text{O}_3$  (20-41 %) y  $\text{Na}_2\text{O}$  (4-10 %). Todos los vidrios fueron sometidos a un tratamiento térmico de 680 °C durante 20 horas que produjo la separación de fases de los componentes de los vidrios. En este capítulo, por tanto, se expondrán los resultados obtenidos después de llevar a cabo dicho tratamiento térmico, resultados relacionados con su caracterización mediante distintas técnicas de análisis estructural y microestructural.

En la Tabla III- 1 se ha recogido la relación molar y su valor de R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ) y K ( $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ) de los vidrios obtenidos. De acuerdo al diagrama de Temperatura-Composición para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ , las composiciones de todos los vidrios obtenidos se encuentran englobadas dentro de la región II de inmiscibilidad según el diagrama de Molchanova [41] (Fig. I-3, capítulo I).

Tabla III- 1. Relación molar de los vidrios separados en fases y sus valores R y K.

Nombre	Molar (%)			R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ )	K ( $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ )
	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$		
V75	78.3	17.6	4.0	0.23	4.46
V64	68.0	27.9	3.9	0.14	2.44
V61	64.9	29.7	5.4	0.18	2.18
V50	54.2	35.7	10.2	0.28	1.52

#### **III.2. ASPECTO VISUAL DE LOS VIDRIOS SEPARADOS EN FASES.**

Una de las características del fenómeno de separación de fases es la aparición de opalescencia y opacidad cuando los vidrios presentan un grado considerable en cuanto a



### Separación de Fases.

número y tamaño de las fases separadas. La variación en el aspecto visual es debida al efecto Tindal[275] y está íntimamente ligada al grado de inmiscibilidad por lo que ha sido utilizada en numerosos estudios relacionados con la inmiscibilidad en vidrios. [1,285] La opalescencia aparece debido a la dispersión de luz de las partículas suspendidas en un medio determinado y se puede producir por tres mecanismos: reflexión, refracción o difracción. Para que este fenómeno se produzca el índice de refracción del medio y de la materia dispersa deben ser distintos. Además, la dispersión de la luz también depende del tamaño y número de las partículas[1]. Para valores de longitud de onda mayores que el diámetro de las partículas la intensidad de la luz dispersada varía inversamente con la longitud de onda de la luz incidente y directamente con el diámetro de las partículas. Cuando el diámetro de las partículas y la longitud de onda de la luz incidente presentan valores similares, la intensidad de luz dispersada depende más del número de partículas que de su tamaño. Cuando se varía la frecuencia de luz incidente se pueden obtener diferentes medidas de la opalescencia. La luz visible permite abarcar el intervalo de 20-250 nm de diámetro de fases para probetas de tamaño grande de vidrios opales.

Los vidrios experimentales obtenidos en esa Tesis eran transparentes después de su fusión y colado, pero al ser sometidos al calentamiento de 680 °C durante 20 horas se tornaron de un color blanco opaco. En los tratamientos térmicos realizados, se observa una evolución del grado de opalescencia y en los vidrios

En el caso del vidrio V75, Fig. III- 1(a), se realizaron tratamientos térmicos a 680 °C y tiempos de 5, 12 y 20 horas. En el tratamiento de 5 horas, el vidrio era todavía transparente con una ligera opalescencia, a las 12 horas ya era opal y a las 20 horas su aspecto era la de un blanco opaco; este aspecto visual indicaría que el tamaño de las fases se había incrementado al prolongar el tratamiento térmico. También se estudió la variación del aspecto visual de 650 a 715 °C durante 20 horas; a 650 °C era todavía opal y no presentaba la opacidad y blancura que se observaba para las temperaturas de 680 y 715 °C, lo que indica unas fases separadas de menor diámetro para 650 °C.

En el caso del vidrio V50, Fig. III- 1(b), a las 5 horas de tratamiento a 680 °C presentaba un aspecto blanquecino, pero después de 12 y 20 horas de tratamiento las muestras se pusieron blancas y opacas. También se estudió la evolución del aspecto visual con la temperatura para un tratamiento de 20 horas. Para las 3 temperaturas estudiadas, 650, 680 y 715 °C, el aspecto visual fue blanco opaco. Considerados los tratamientos de los vidrios V75 y V50, se observa que a medida que aumenta el contenido en  $B_2O_3$  en el vidrio (Tabla III- 1), es

decir al pasar del vidrio V75 al V50, se necesitan temperaturas y tiempos menores para conseguir fases de un tamaño suficientemente grande para producir un vidrio opaco.

En el caso de los vidrios V64 y V61, Fig. III- 1(c) sólo se realizó un tratamiento térmico a 680 °C y 20 horas obteniéndose un aspecto blanco opaco en ambos casos.

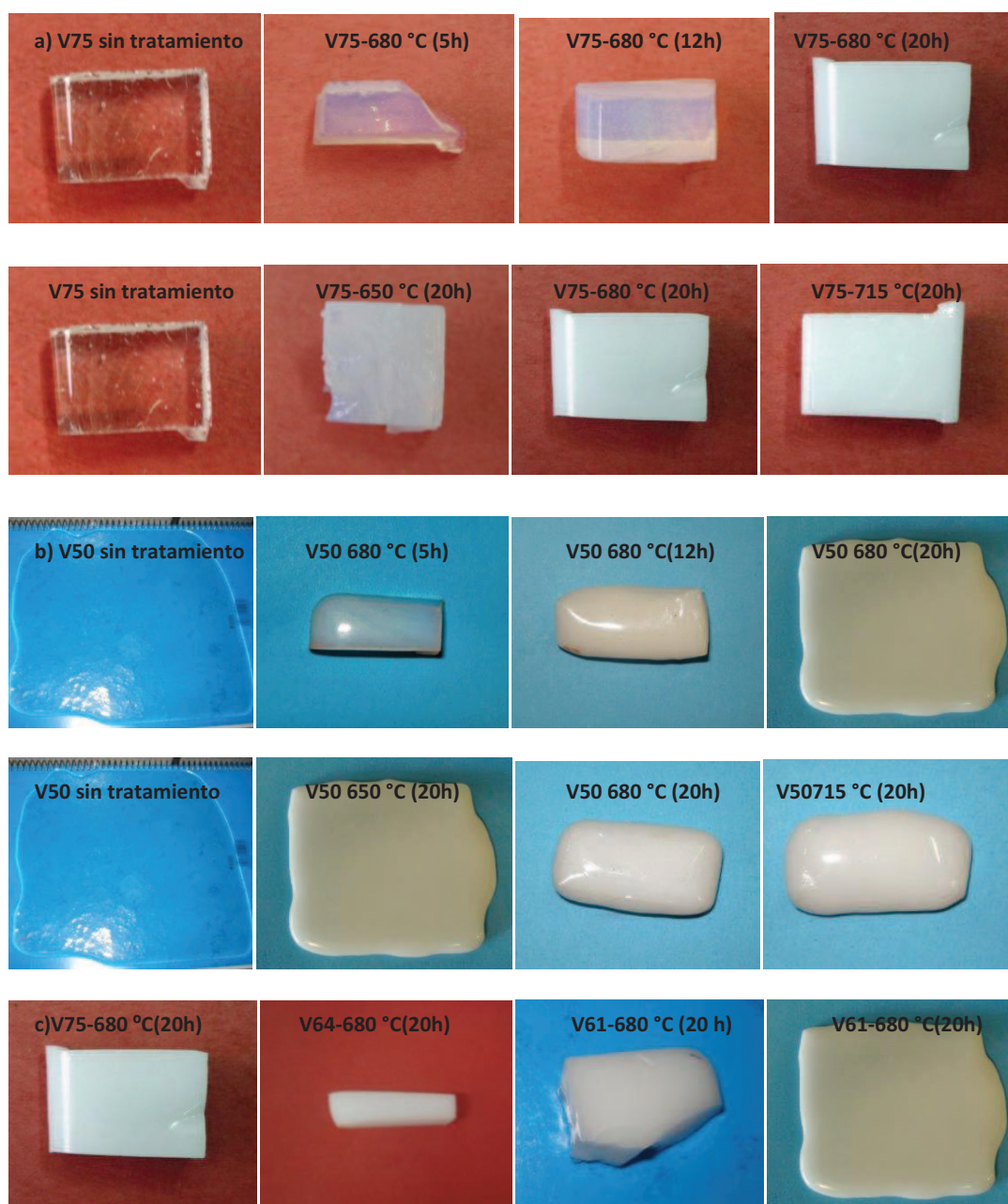


Fig. III- 1. Aspecto visual de los vidrios a diferentes tratamientos térmicos el vidrio,(a) V75, (b) V50 y (c) V75, V64, V61 y V50 estos últimos a 680 °C (20 h).

### **III.3. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.**

La microestructura de los vidrios tratados térmicamente a 680 °C durante 20 horas fue analizada por MET. En la Fig. III- 2se muestran a modo de ejemplo algunas microfotografías realizadas a 5000 y 20000 aumentos. En ellas se observan dos tipos de microestructuras claramente diferenciadas: los vidrios V75, V64 y V61 presentan una microestructura de fases interconectadas, mientras que el vidrio V50 presenta una microestructura de gotículas dispersas en la matriz. Los resultados principales tras el análisis de las imágenes se resumen en la Tabla III- 2.

Más en detalle, en el vidrio V75 se observan dos fases interconectadas en proporciones del 61 y 39 %. A la fase que se encuentra en mayor proporción se denomina como fase primaria y a la de menor proporción como fase secundaria. La fase primaria se considera que presenta una composición enriquecida en sílice, mientras que la fase secundaria estaría enriquecida en borato sódico. La anchura media de la fase secundaria enriquecida en borato sódico fue de 250 nm.

La microestructura observada en el vidrio V64 es también de fases interconectadas. La fase primaria se encuentra en una proporción de un 62% formada principalmente por sílice, mientras que la fase secundaria es la enriquecida en borato sódico. La anchura de esta segunda fase enriquecida se ha estimado en 195 nm. Además se observa que en el interior de la fase primaria aparecen nuevas gotículas de tamaño comprendido entre 10 y 40 nm y cuyo valor medio de su distribución está sobre los 31 nm. Estas gotículas dentro de la fase primaria pueden generarse como consecuencia de un proceso de separación de fases durante el enfriamiento debido a la composición de este vidrio.

El vidrio V61 también presenta una microestructura de fases interconectadas semejante a los vidrios anteriores. La fase primaria se encuentra en una proporción de un 56% y también se considera que es la enriquecida en sílice. La fase secundaria enriquecida en borato sódico presenta una anchura promedio de 335 nm.

Como se comentó previamente, el vidrio V50 presenta una microestructura muy diferente a la de los vidrios anteriores. La separación de fases de este vidrio consiste en gotículas dispersas en una matriz o fase primaria. La fase de gotículas (fase secundaria) presenta una proporción del 26% y, en este caso, se considera que es la enriquecida en sílice



de acuerdo a los valores de composición química (Tabla III- 1). Además, se observa que la propia fase primaria presenta gotículas de pequeño tamaño, de un diámetro comprendido entre 25 y 50 nm y cuyo valor promedio de su distribución es 38 nm. Como se ha comentado, estas otras gotículas están en el interior de la matriz (fase primaria) enriquecida en borato sódico y se deben a una separación de fases secundaria en la propia fase primaria.

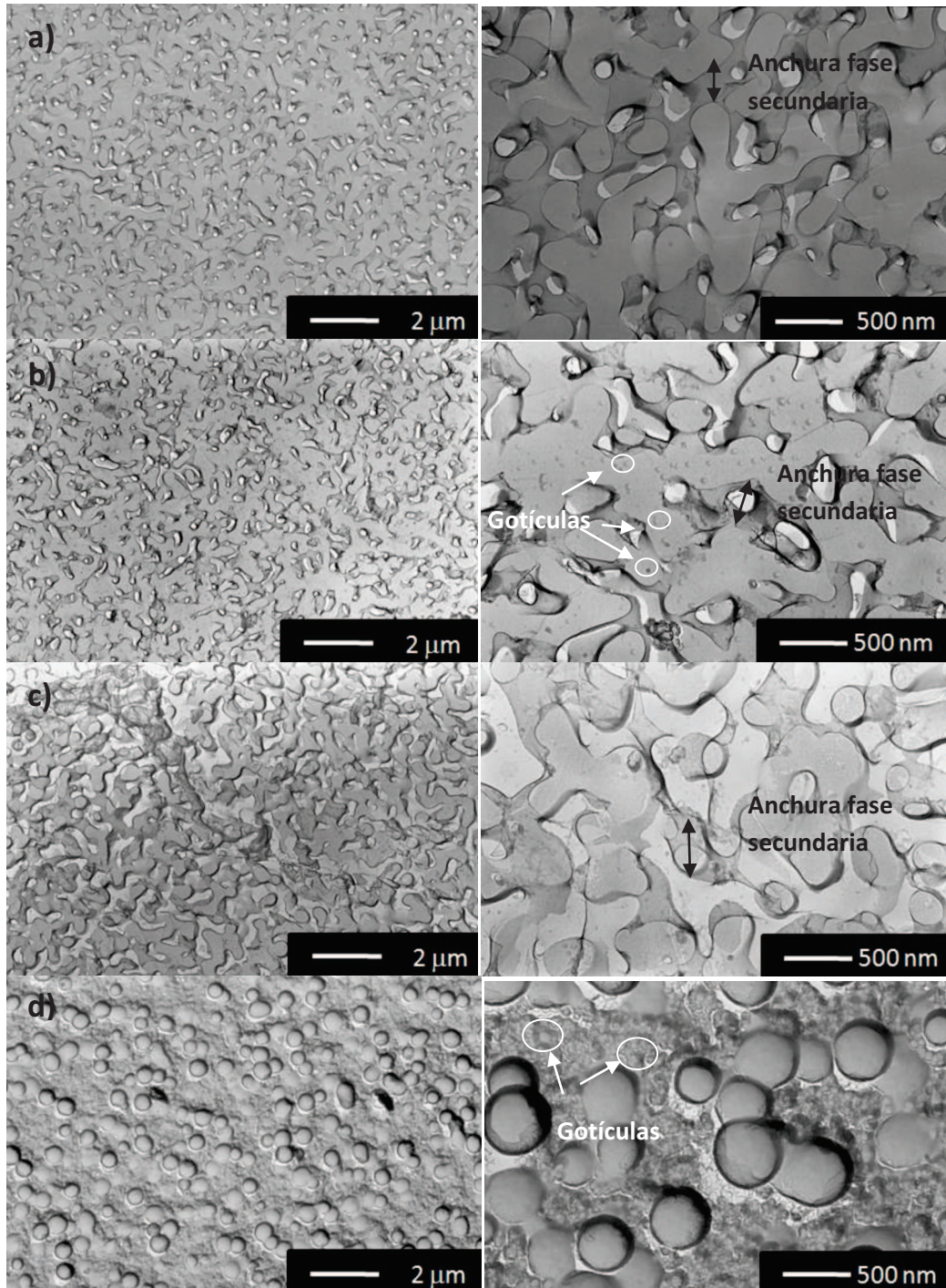


Fig. III- 2. Microfotografías de MET con 5000 y 20000 aumentos de los vidrios: a) V75, b) V64, c) V61 y d) V50 separados en fases. Las flechas negras indican la anchura de la fase secundaria, en rojo se muestran las gotículas en la fase primaria parab) V64 y en la fase primaria en d) V50.

Tabla III- 2. Volumen de fases observadas mediante MET.

	V75	V64	V61	V50
Volumen fase secundaria (%)	39	38	44	26
Anchura promedio fases secundaria (nm)	250	195	335	0
Diámetro promedio gotículas fase secundaria (nm)	0-	0-	0-	350
Numero gotículas fase secundaria por $\mu\text{m}^2$	0-	0-	0-	2.8
Diámetro promedio gotículas interiores en fase primaria (nm)	-	31	-	38

De los resultados observados mediante MET destacan el diferente tipo de separación de fases observada entre los vidrios V75, V64 y V61 frente a la del vidrio V50 y la aparición de fenómenos de separación de fases secundaria.

La diferencia en la microestructura debe ser explicada como una consecuencia de la diferente evolución de la separación de fases que tiene lugar en estos vidrios debido a su composición y a su historia térmica. Desde el punto de vista de la composición, los vidrios V75, V64 y V61 se encuentran en el interior o en las inmediaciones de la zona de descomposición espinodal, mientras que el vidrio V50, de mayor contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$ , se encuentra más alejado (Fig. I-3, capítulo I). En las investigaciones realizadas por Haller y Macedo [56], Moskova [286] y Mazurin et al. [5] realizadas en vidrios de silicato de sodio y de borosilicato de sodio, se observó que para composiciones en el interior o muy cercanas a la espinodal, en el diagrama temperatura-composición, la microestructura obtenida siempre era de fases interconectadas cuando el vidrio se enfriaba rápidamente y posteriormente se calentaba. Este proceso se denomina: ‘aproximación desde abajo’. Por otro lado, si el vidrio se enfriaba desde la temperatura de fundido hasta la de tratamiento, proceso denominado ‘aproximación desde arriba’, se obtenía una separación en gotículas. Por tanto, si se tiene en cuenta que en nuestro caso los vidrios fueron tratados térmicamente según la ‘aproximación desde abajo’, la formación del tipo de microestructura observada en los vidrios V75, V64 y V61 estaría de acuerdo con los resultados comentados anteriormente. La presencia de una microestructura en forma de gotículas en el vidrio V50 sería explicada debido a que su composición, con un alto contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$ , se encuentra más alejada de la de la espinodal y la temperatura de tratamiento relativamente alta habría favorecido la formación de este tipo de microestructura.

En todo caso, la microestructura de los vidrios obtenidos no puede ser completamente explicada sin considerar la presencia de un fenómeno de separación de fases secundaria. La presencia de esta fase secundaria ya había sido observada por Skatulla et al. [59], Vogel[2] y

Moriya[5] antes de ser analizada y explicada posteriormente por Porai-Koshits y Averjanov[60]. Cuando en un sistema de dos componentes que presentan inmiscibilidad, se enfría desde el fundido hasta alcanzar una temperatura  $T_1$  por debajo de la temperatura crítica  $T_c$ , se genera una separación de fases al mantener el sistema a la temperatura  $T_1$  durante cierto tiempo. Si posteriormente se vuelve a enfriar rápidamente hasta una temperatura  $T_2$  ( $T_c > T_1 > T_2$ ), la composición de las fases no estará en equilibrio debido a la asimetría de la cúpula de inmiscibilidad y se producirá una separación secundaria en cada fase. La diferencia de temperatura entre  $T_c$  y  $T_1$  determinará si las composiciones de la binodal  $T_1$  y  $T_2$  son muy distintas y también determinará los tipos de microestructuras que se generen durante la separación, es decir microestructuras de fases interconectadas o del tipo de gotículas dispersas. En general, la velocidad de separación de las fases secundarias que se generan dentro de la fase primaria que aparecen a la  $T_1$  es diferente debido a dos factores: la diferencia de asimetría en la cúpula y la diferencia de viscosidad entre las fases. Este hecho conduce a que a menudo solo se observe separación de fases secundaria en una de las fases. En el caso de los vidrios estudiados la separación de fases secundaria generada dentro de la fase primaria se ha observado sólo para los vidrios de mayor (V50) y menor (V64) contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$

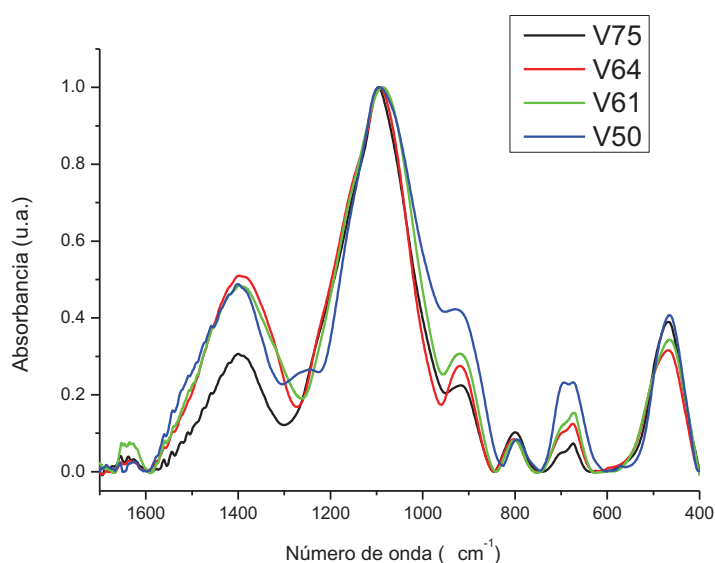
Finalmente, el tamaño de las fases y el tipo de microestructura observados también dependen de los fenómenos de agregación y coalescencia ocurridos durante el transcurso del tratamiento térmico.

### **III.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.**

#### **III.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSMISIÓN DE TRANSFORMADA DE FOURIER.**

En la Fig. III- 3 se muestran los espectros FT-IR en la región espectral comprendida entre  $1600$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  para los vidrios experimentales separados en fases preparados en esta Tesis. En estos espectros aparecen las bandas asociadas a las diferentes unidades estructurales de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y de los enlaces Si-O-B. En la Tabla III- 3 se recogen las vibraciones más importantes para estos compuestos que serán utilizadas en la discusión de su estructura[287,288,289,290,291,292,293,294,295,296,297].

A  $1600\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda muy pequeña debida a la deformación H-O-H[289]. Esta banda es debida principalmente a la humedad residual procedente de la elaboración de la pastilla de KBr. A frecuencias menores se sitúan las bandas más importantes del espectro, bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si, B-O-B y Si-O-B. Para una mejor comprensión de las asignaciones realizadas para los vidrios estudiados, a continuación se comenta la asignación realizada en la bibliografía para la sílice vítrea, óxido de boro y vidrios de silicato de sodio, boratos alcalinos y vidrios de borosilicato de sodio.



**Fig. III- 3. Espectros FT-IR de los vidrios separados en fases para un tratamiento de 680 °C y 20 horas.**

Las bandas observadas en la sílice vítrea[290] son las siguientes: una intensa a  $460\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación del enlace Si-O-Si; otra banda centrada en  $800\text{ cm}^{-1}$  debida a la tensión simétrica, Si-O<sub>s</sub>, y finalmente una banda muy ancha con un máximo a  $1070\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $1250\text{ cm}^{-1}$  que corresponderían al desdoblamiento del modo de vibración debido a la tensión asimétrica del enlace Si-O en sus componentes transversal (TO<sub>6</sub>) y longitudinal (LO<sub>6</sub>), respectivamente. El desdoblamiento de los modos de vibración en sus componentes transversal y longitudinal es característico de la sílice según observaron Galeener y Lucovsky [298], sin embargo los componentes longitudinales desdoblados no se deberían detectar cuando se trabaja en transmisión con incidencia normal del haz IR. Pantano y Almeida [299] explicaron la observación de este hombro como una huella característica del



componente LO de la tensión asimétrica Si-O o como un modo mixto TO-LO con mayor contribución de LO.

Cuando se incorpora  $\text{Na}_2\text{O}$  al vidrio de  $\text{SiO}_2$ , es decir en los vidrios de silicato de sodio [295], la banda a  $460\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a frecuencias mayores, mientras que la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a  $790\text{ cm}^{-1}$  donde se mantiene independientemente de la incorporación de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Además se observa una nueva banda a  $965\text{ cm}^{-1}$  debida a la tensión de los  $\text{SiO}^-$  no puente. También se han asociado con la sílice las siguientes bandas [287]: una en el intervalo entre  $940\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  asignada a la tensión de los grupos  $\text{SiOH}$ , y las relacionadas con la presencia de ciclos de 4 miembros de  $\text{SiOSi}$  como son las de vibración en el plano del anillo a  $560\text{ cm}^{-1}$  (denominada banda de defecto) y la de tensión asimétrica con sus modos LO-TO desdoblados situadas a  $1205, 1087\text{ cm}^{-1}$ , denominadas  $\text{LO}_4$  y  $\text{TO}_4$ , respectivamente.

Por otro lado, en el espectro de  $\text{B}_2\text{O}_3$  vítreo [295], se observa una pequeña banda a  $720\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la flexión del enlace B-O-B, así como una banda intensa y muy ancha situada entre  $1200$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  la cual presenta un máximo a  $1270\text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Cuando se añade  $\text{Na}_2\text{O}$  [294,295], disminuye la intensidad de la banda a  $720\text{ cm}^{-1}$  a la vez que se desplaza a frecuencias más altas. Aparecen además dos bandas de pequeña intensidad a  $940$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$ , las cuales incrementan su intensidad con el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$ . Estas nuevas bandas están relacionadas con grupos que contienen  $\text{BO}_4$  tetraédricos tipo pentaborato. También se aprecia que el máximo situado a  $1270\text{ cm}^{-1}$  disminuye llegando a desaparecer cuando el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  alcanza un valor de un 43 %. Sin embargo dicha banda aún se observa para un contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  del 33 %, concentración en la que no se espera la presencia de anillos de boroxol, lo que indicaría que en esta banda también hay una contribución de grupos pentaborato. Por otro lado, la banda a  $1410\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a frecuencias menores al aumentar el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$ . En la bibliografía se demuestra que a medida que aumenta el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$ , aparecen otras bandas debidas a las vibraciones de grupos metaborato, piroborato, ortoborato y  $\text{BO}_3^-$  libres [294], sin embargo, de acuerdo al modelo presentado por Bray [63], no deberían observarse estas agrupaciones para las composiciones utilizadas en esta Tesis. Definiendo  $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  y  $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ , según el modelo de Bray, para valores de  $R$  menores de 0.5 y valores de  $K$  menores de 3, todo el sodio estaría unido al óxido de boro para formar borato de coordinación tetraédrica en las diferentes unidades de borato descritas previamente por Krogh-Moe [300,301,302]. Estos resultados concuerdan con observaciones realizadas por Konijnendijk y Stevels [303] sobre diversas composiciones de vidrios de borosilicato de sodio analizadas mediante microscopía Raman. En concreto, para una composición de  $\text{SiO}_2$  65 % molar y  $R < 0.5$ , estos investigadores



### Separación de Fases.

describieron la presencia de anillos boroxol, tetraborato y, en menor medida, diborato y metaborato, quedando la red de sílice formada principalmente por  $\text{SiO}_4$  con los 4 oxígenos tipo puente.

Además de las bandas citadas anteriormente, en los vidrios de borosilicato se observan las bandas de enlaces Si-O-B. Las bandas de flexión y tensión del enlace Si-O-B aparecen a  $650\text{ cm}^{-1}$  y a  $910\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla III- 3. Vibraciones asignadas por espectroscopía infrarroja.**

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlaces	Tipo	Asignación de la banda
3750	OH	Tensión	SiOH superficiales aislados
3700	OH	Tensión	BOH superficiales aislados
3200-3650	OH	Tensión	H enlazado Si-OH
3570	OH	Tensión	H enlazado B-OH
3220	OH	Tensión	OH en $\text{H}_3\text{BO}_3$
1600-1640	OH		Deformación del enlace HOH en $\text{H}_2\text{O}$
1420-1550	B-O	Tensión	Varios grupos $\text{BO}_3$ , $\text{BO}_4$
1350-1400	B-O	Tensión	Anillos $\text{BO}_3$ y $\text{BO}_4$
1225-1270	B-O		Piro- y ortorborato $\text{BO}_4$
1250	B-O	Respiración anillo	Anillo boroxol y tri-tetra-pentaborato
1205-1250	Si-O	Tensión asimétrica, modo longitudinal	$\text{LO}_4\text{Si-O}$ ; Ciclo 4 miembros Si-O-Si
1150-1170	Si-O	Tensión asimétrica, modo longitudinal	$\text{LO}_6\text{Si-O}$ ; Ciclo 6 miembros Si-O-Si
1083-1087	Si-O	Tensión asimétrica, modo transversal	$\text{TO}_4\text{Si-O}$ ; Ciclo 4 miembros Si-OSi
1070-1080	Si-O	Tensión asimétrica, modo transversal	$\text{TO}_6\text{Si-O}$ ; Ciclo 6 miembros Si-O-Si
900-1050	B-O		tri-, tetra-y pentaborato; diborato
965	Si-O	Tensión	$\text{SiO}^-$ no puente
940-960	Si-OH	Tensión	SiOH
910-930	Si-O-B	Tensión	Si-O-B
880	B-O-B		tri-, tetra-, and pentaborato
800	Si-O	Tensión simétrica	$\text{Si-O}_5$
760-770	B-O		Unidades $\text{BO}_4$
690-730	B-O		Unidades $\text{BO}_4$
720	B-O-B	Deformación	B-O-B dentro de la red
650	Si-O-B	Deformación	Si-O-B
550-640	Si-O-Si		Anillo 4 miembros Si-O.
460	Si-O-Si	Deformación	Si-O-Si

En los espectros de FT-IR de los vidrios separados en fases de la Fig. III- 3 se observa que los vidrios presentan las mismas bandas, con unos máximos a frecuencias muy similares, excepto para el vidrio V50 en el cual aparece una banda más situada a  $1245\text{ cm}^{-1}$ . En la Tabla III- 4 se recogen las posiciones de los máximos observados en dichos espectros, pudiéndose apreciar con más claridad la pequeña variación que presentan las frecuencias de las bandas de para cada vidrio. En realidad, las diferencias más importantes tienen lugar en las intensidades relativas entre las bandas, lo que sugiere que en estos vidrios la variación en la composición implica un cambio en las concentraciones de las distintas especies existentes ( $\text{SiO}_2$  y óxido de boro tri y tetracoordinado), pero no tanto en la aparición de nuevas unidades estructurales.

Tabla III- 4. Frecuencias( $\text{cm}^{-1}$ ) de los picos observados por FT-IR en el intervalo entre  $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

Asignación	V75	V64	V61	V50
<i>B-O</i>	1400	1398	1398	1401
<i>LO<sub>4</sub>Si-O</i>	1220	1220	1220	1245
<i>LO<sub>6</sub>Si-O</i>	1150	1150	1150	1150
<i>TO<sub>6</sub>Si-O</i>	1097	1093	1087	1094
<i>SiOB</i>	918	919	919	930
<i>Si-O<sub>s</sub></i>	800	803	801	798
<i>B-O-B</i>	700	698	698	693
<i>Si-O-B</i>	674	675	673	674
<i>Si-O-Si</i>	470	468	465	465

La asignación de las bandas observadas y realizada de acuerdo a la Tabla III- 3 es la siguiente: la banda centrada en  $1398\text{ cm}^{-1}$  se asigna con tensión del enlace B-O. La banda ancha de  $1250\text{ a }970\text{ cm}^{-1}$ , presenta un máximo cercano a  $1095\text{ cm}^{-1}$  y varios hombros a  $1220$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$ . La frecuencia del máximo apenas se desplaza de su valor más alto, pero en el caso de los dos hombros sí se observa un desplazamiento a frecuencias mayores al aumentar el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  llegando a aparecer como una banda bien definida, centrada en  $1245\text{ cm}^{-1}$ , en el vidrio V50 (el de máxima concentración de  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ). En esta región se localizan principalmente los modos de vibración más intensos de la sílice:  $\text{TO}_6$  (a  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{LO}_6$  (a  $1150\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a las especies cíclicas de sílice de 6 miembros, y  $\text{TO}_4$  (a  $1087\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{LO}_4$  ( $1205\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a las especies cíclicas de sílice de 4 miembros. Sobre  $990\text{ cm}^{-1}$  debería aparecer la banda asociada a óxido de boro en coordinación tetraédrica principalmente de grupos pentaborato y diborato, sin embargo no se aprecia en ningún vidrio

### Separación de Fases.

debido a que su pequeña intensidad estando englobada dentro de la banda intensa de  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Y lo mismo puede decirse de la banda de  $\text{SiO}^-$ , si bien en este caso es debido a que el óxido de sodio se encuentra fundamentalmente en forma de borato sódico y no formando oxígenos no puente en la red de sílice.

La banda que aparece a  $918\text{-}919\text{ cm}^{-1}$  en los vidrios V75, V64 y V61 y que para el V50 se desplaza a  $930\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la tensión Si-O-B.

A  $800\text{ cm}^{-1}$  aparece la tensión simétrica del enlace Si-O cuya intensidad prácticamente no depende del contenido en  $\text{SiO}_2$  en el vidrio.

Por otro lado, a  $670\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda formada por la vibración de flexión B-O-B en el plano (a  $700\text{ cm}^{-1}$ ) y por la vibración de flexión Si-O-B (a  $670\text{ cm}^{-1}$ ). En los vidrios V75, V64, y V61 esta banda presenta un hombro a  $700\text{ cm}^{-1}$  y un máximo a  $670\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el vidrio V50, que es el vidrio que presenta un R más alto, se observan dos máximos a  $700$  y  $670\text{ cm}^{-1}$ . Por último se observa la banda asignada a la tensión de deformación Si-O-Si a  $470\text{ cm}^{-1}$ .

Para determinar las relaciones entre la composición de los vidrios y las diferentes bandas solapadas entre  $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , se realizó su deconvolución con 10 bandas gaussianas, excepto para el vidrio V50 en el que se utilizaron 11. El ajuste realizado presentó un coeficiente de correlación superior a  $R>0.999$ . En la Tabla III- 5 aparecen los resultados de la deconvolución realizada.

**Tabla III- 5. Deconvolución de los espectros FT-IR en la región comprendida entre  $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ .**

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	V75	V64	V61	V50
	$R=\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$	0.23	0.14	0.18	0.28
<b>B-O</b>	<b>1401-1410</b>	19.5	32.5	31.3	27.6
<b>BO<sub>4</sub></b>	<b>1265</b>	0.0	0.0	0.0	1.9
<b>LO<sub>4</sub> Si-O</b>	<b>1208-1236</b>	6.9	6.02	4.6	1.9
<b>LO<sub>6</sub> Si-O</b>	<b>1144-1146</b>	27.0	21.8	21.9	20.2
<b>TO<sub>4</sub> Si-O</b>	<b>1100-1104</b>	1.14	0.8	1.1	0.9
<b>TO<sub>6</sub> Si-O</b>	<b>1063-1070</b>	27.6	21.4	21.6	18.2
<b>BO<sub>4</sub></b>	<b>982-1009</b>	9.5	7.7	9.2	14.5
<b>Si-O-B</b>	<b>907-916</b>	5.1	6.2	6.6	8.9
<b>Si-O<sub>s</sub></b>	<b>793-802</b>	1.9	1.2	1.1	0.9
<b>B-O-B</b>	<b>701-704</b>	0.6	1.2	1.1	1.9
<b>Si-O-B</b>	<b>667-673</b>	0.8	1.3	1.7	3.0

Como puede verse, las bandas asignadas a la sílice a  $800\text{ cm}^{-1}$ , a  $1070$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{TO}_6$  y  $\text{LO}_6$ ), y a  $1220\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{LO}_4$ ) aumentan con el contenido en  $\text{SiO}_2$  en los vidrios.

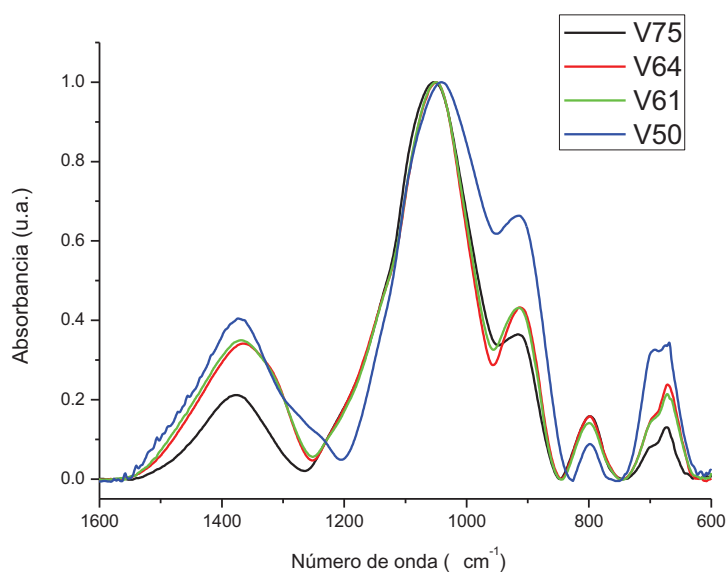
En el caso de las bandas relacionadas con  $\text{B}_2\text{O}_3$ , la situada a  $1400\text{ cm}^{-1}$  aumenta del vidrio V75 al V64, es decir al incrementarse el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  del 18 al 28%. Para aumentos superiores de  $\text{B}_2\text{O}_3$  en los vidrios, es decir al pasar del V64 al V61 y V50, dicha banda no aumenta sino que disminuye. Este resultado es debido a las distintas vibraciones del enlace B-O de los diferentes grupos estructurales (Tabla III- 3) en los que el B puede estar tanto tetra ( $\text{BO}_4$ ) como tricoordinado ( $\text{BO}_3$ ). En este sentido, aunque en los vidrios V64, V61, y V50 aumenta el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  sin embargo también aumenta el de  $\text{Na}_2\text{O}$  lo que da lugar a la formación de grupos  $\text{BO}_4$ , tipo pentaborato, y a una disminución de los anillos de boroxol. Así mismo, la nueva banda observada solamente en el vidrio V50 a  $1265\text{ cm}^{-1}$  puede ser debida a la mayor presencia de grupos pentaborato debido a su alto contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Finalmente, la banda observada a  $990\text{ cm}^{-1}$  parece estar directamente relacionada con vibraciones de unidades  $\text{BO}_4$  ya que varía de acuerdo a la variación de  $R=\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ . La banda a  $910\text{ cm}^{-1}$  aumenta con el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  y está de acuerdo con la formación de enlaces Si-O-B. Las dos bandas a  $670\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  también aumentan con el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

#### **III.4.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA DE INFRARROJO.**

En comparación con los espectros obtenidos por transmisión, en los obtenidos por ATR se observa el desplazamiento de algunas a bandas frecuencias menores, en especial los modos de vibración más intensos,  $\text{TO}_6$  y  $\text{LO}_6$ , de la  $\text{SiO}_2$ .

En la Fig. III- 4 se muestran los espectros ATR en el intervalo espectral comprendido entre  $1600$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ . De forma similar a los espectros obtenidos por transmisión, los espectros ATR de los vidrios presentan casi las mismas bandas y con frecuencias parecidas. Las bandas están recogidas en la Tabla III- 6. Sin embargo, se observan unos pequeños hombros sobre  $1320\text{ cm}^{-1}$  en los vidrios V64 y V61 que no se observaban por FT-IR.



**Fig. III- 4. Espectros ATR de los vidrios separados en fases.**

La asignación de las bandas observadas se ha realizado de acuerdo a la Tabla III- 3. La banda centrada en  $1370\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la tensión del enlace B-O, su máximo se desplaza a menores números de onda cuando aumenta el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$ , aunque en el vidrio V50 presenta una frecuencia similar al vidrio V75. Este desplazamiento puede ser debido a la presencia del hombro a  $1320\text{ cm}^{-1}$  en los vidrios V64 y V61. Además, en el vidrio V50 aparece un hombro más definido a  $1250\text{ cm}^{-1}$ .

La banda más ancha e intensa del espectro se sitúa entre  $1250$  y  $970\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda presenta un máximo a  $1050\text{ cm}^{-1}$  que en el vidrio V50 aparece a  $1041\text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda también posee un hombro a  $1145\text{ cm}^{-1}$ . En esta región se localizan principalmente los modos de vibración más intensos de la sílice, por lo que los modos  $\text{TO}_6$  y  $\text{LO}_6$  corresponderían a la banda a  $1050\text{ cm}^{-1}$  y al hombro  $1140\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

La banda a  $915\text{ cm}^{-1}$ , que también se observaba en transmisión, se asigna igualmente a la tensión Si-O-B. A  $800\text{ cm}^{-1}$  aparece la tensión simétrica del enlace Si-O. Entre  $670$ - $700\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda compuesta por un hombro a  $700\text{ cm}^{-1}$  y un máximo a  $670\text{ cm}^{-1}$  como se observaba también en transmisión. Estas bandas fueron asignadas a la vibraciones de flexión B-O-B en el plano ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) y de Si-O-B ( $670\text{ cm}^{-1}$ ).

Tabla III- 6 Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los picos observados por ATR en el intervalo entre 1600-600  $\text{cm}^{-1}$ .

Asignación	V75	V64	V61	V50
<b>B-O</b>	1376	1364	1369	1374
<b>B-O</b>	-	1320	1320	-
<b>BO<sub>4</sub></b>	-	-	-	1250
<b>LO<sub>6</sub> Si-O</b>	1145	1145	1145	1145
<b>TO<sub>6</sub> Si-O</b>	1054	1050	1050	1041
<b>Si-O-B</b>	916	913	915	914
<b>Si-O<sub>s</sub></b>	798	799	799	798
<b>B-O-B</b>	700	700	700	700
<b>Si-O-B</b>	673	672	672	669

Las bandas de los espectros ATR fueron deconvolucionadas en bandas gaussianas y los resultados están recogidos en la Tabla III- 7. El ajuste realizado presentó un coeficiente de correlación superior a  $R > 0.999$ .

Tabla III- 7 Deconvolución de las observadas por ATR en el intervalo entre 1600-600  $\text{cm}^{-1}$ .

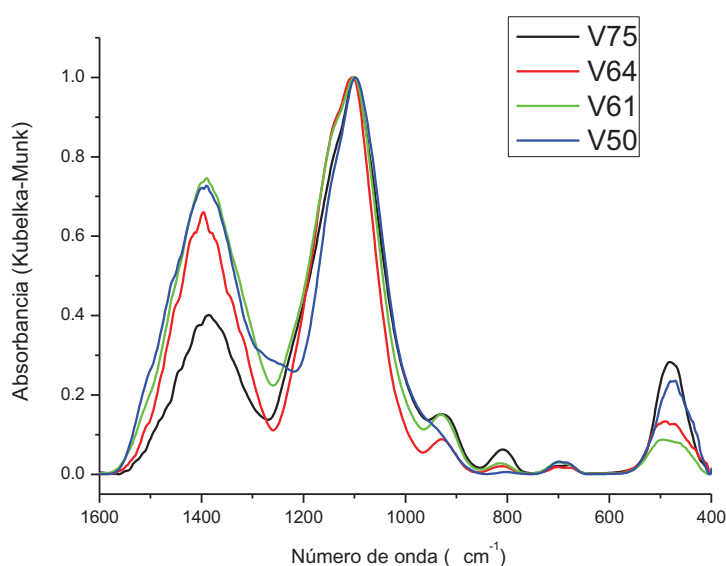
Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	V75	V64	V61	V50
	R=Na <sub>2</sub> O/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.14	0.18	0.28
<b>B-O</b>	<b>1377-1383</b>	12.2	18.5	20.1	22.0
<b>B-O</b>	<b>1323</b>	0.0	2.9	2.2	0.0
<b>BO<sub>4</sub></b>	<b>1262</b>	-	-	-	0.4
<b>LO<sub>4</sub> Si-O</b>	<b>1218-1234</b>	0.1	0.4	0.3	0.4
<b>LO<sub>6</sub> Si-O</b>	<b>1140-1150</b>	18.0	14.1	13.8	7.2
<b>TO<sub>6</sub> Si-O</b>	<b>1050-1055</b>	47.7	42.0	41.8	34.7
<b>BO<sub>4</sub></b>	<b>968-979</b>	7.2	4.5	5.4	14.3
<b>Si-O-B</b>	<b>902-910</b>	8.8	9.7	9.4	12.7
<b>Si-O<sub>s</sub></b>	<b>797-800</b>	3.3	2.9	2.5	0.9
<b>B-O-B</b>	<b>702-703</b>	0.9	1.6	1.6	3.6
<b>Si-O-B</b>	<b>666-672</b>	1.8	3.4	3.0	3.8

Tal y como se observó para FT-IR las bandas principales asignadas a los modos de vibración de SiO<sub>2</sub>: Si-O<sub>s</sub> (800  $\text{cm}^{-1}$ ), TO<sub>6</sub> (1050  $\text{cm}^{-1}$ ) y LO<sub>6</sub> (1140  $\text{cm}^{-1}$ ) aumentan con el contenido en SiO<sub>2</sub>. Por otro lado, y al contrario que sucedía en transmisión, la banda a 1220  $\text{cm}^{-1}$  tiende a aumentar con el contenido en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso de las bandas relacionadas con el óxido de boro, la banda a 1370  $\text{cm}^{-1}$  (vibración B-O) incrementa su área relativa con el contenido en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo esta banda posee un hombro a 1320  $\text{cm}^{-1}$ , el cual aparece en

los vidrios V64 y V61, y que también tiene que estar asociado a enlaces B-O. La suma de las áreas de la banda y hombro tiene una evolución similar la observada mediante FT-IR (Tabla III- 5) pero que aumenta con el contenido en  $B_2O_3$  (Tabla III- 1). Así mismo, la banda únicamente observada en el vidrio V50 a  $1265\text{ cm}^{-1}$  se asigna a grupos pentaborato como en transmisión. La banda situada a  $970\text{ cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones de unidades  $BO_4$  ya que, como en transmisión, varía de acuerdo con  $R=Na_2O/B_2O_3$ . Finalmente, las bandas a  $910$ ,  $700$  y  $670\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración Si-O-B, B-O-B y Si-O-B, respectivamente, aumentan con el contenido en  $B_2O_3$ .

### **III.4.3.ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA DE TRANSFORMADA DE FOURIER.**

En la Fig. III- 5 se muestran los espectros de DRIFT utilizando la aproximación de Kubelka-Munk que permite relacionar las intensidades de las bandas con la composición de la muestra. En comparación con los espectros obtenidos en transmisión (Fig. III- 3) las bandas observadas se encuentran situadas en las mismas o muy similares frecuencias, si bien se observan variaciones en las intensidades relativas entre las bandas al comparar ambas técnicas.



**Fig. III- 5. Espectros de DRIFT de los vidrios separados en fases.**

La asignación de las bandas fue realizada de acuerdo a los modos de vibración recogidos en la Tabla III- 3. De acuerdo a Fidalgo e Ilharco[304,305,306,307] mediante esta técnica se aprecian mejor los modos de vibración  $TO_4$  y  $LO_4$  correspondientes a ciclos de 4 miembros de  $SiOSi$  en geles de sílice, sin embargo, hay que tener en cuenta que en vidrios los ciclos de 6 miembros son los mayoritarios y, es por ello por lo que la asignación de las bandas más importantes tanto en FT-IR como en DRIFT se ha hecho atendiendo a estos ciclos. Así pues, las bandas  $LO_4$ ,  $LO_6$ ,  $TO_6$  y  $TO_4$  aparecen en DRIFT a 1200-1230, 1150-1155, 1090-1095 y 1050-1055  $cm^{-1}$ , respectivamente.

Tal y como puede apreciarse en los espectros (Fig. III- 5 y Tabla III- 8) a 1390  $cm^{-1}$  se encuentra una banda ancha que se asigna a la tensión del enlace B-O. Entre 1220 y 950  $cm^{-1}$  se observa la banda más intensa con un máximo centrado a 1100  $cm^{-1}$ . En esta banda se aprecian dos hombros muy débiles uno a 1220  $cm^{-1}$  y otro a 1140  $cm^{-1}$ , estando este último más definido en los vidrios V61 y V64. Esta banda y los hombros se consideran que están formados por los cuatro modos comentados anteriormente ( $TO_6$ ,  $LO_6$ ,  $TO_4$  y  $LO_4$ ). Al hacer la deconvolución se obtiene también una banda situada a 990  $cm^{-1}$  debida a la presencia de grupos  $BO_4$ . Sin embargo, en el vidrio V50 el segundo hombro está situado a 1270  $cm^{-1}$  por lo que en este caso tiene que estar relacionado con grupos pentaborato. A 930  $cm^{-1}$  se observa otra banda relacionada con la vibración de Si-O-B, la cual en el caso del vidrio V50 aparece como un hombro debido al ensanchamiento del propio espectro. A 810  $cm^{-1}$  aparece la tensión simétrica del enlace Si-O. A 670-700  $cm^{-1}$  se observa una banda compuesta de la vibración de flexión B-O-B en el plano (700  $cm^{-1}$ ) y la vibración de flexión debida a Si-O-B (680  $cm^{-1}$ ). Por último a 490  $cm^{-1}$  se observa la banda debida a la deformación Si-O-Si.

Tabla III- 8 Frecuencias( $cm^{-1}$ ) de los picos observados por DRIFT en el intervalo entre 1600-600  $cm^{-1}$ .

Asignación	V75	V64	V61	V50
<b>B-O</b>	1386	1396	1392	1388
<b><math>BO_4</math></b>				1240-1270
<b><math>LO_4</math> Si-O</b>	1220	1220	1220	
<b><math>LO_6</math> Si-O</b>	1150	1140	1140	1145
<b><math>TO_6</math> Si-O</b>	1100	1105	1101	1095
<b>Si-O-B</b>	930	930	930	930
<b>Si-O<sub>s</sub></b>	809	808	814	814
<b>B-O-B</b>	700	700	703	700
<b>Si-O-B</b>	679	680	678	681
<b>Si-O-Si</b>	481	492	496	480



Los espectros DRIFT fueron deconvolucionados mediante 10 gaussianas de acuerdo a la asignación realizada previamente. El ajuste realizado presentó un coeficiente de correlación superior a  $R>0.999$ . En el vidrio V50, se utilizó una banda más debido al hombro que aparece a  $1260\text{ cm}^{-1}$ . En la Tabla III- 9 se recogen los resultados obtenidos.

Según los resultados de la Tabla III- 9, la banda a  $1390\text{ cm}^{-1}$  aumenta con el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  de acuerdo con los resultados de análisis químico (Tabla III- 1). Las bandas principales asignadas a la sílice a  $800$ ,  $1090$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$  aumentan con el contenido en  $\text{SiO}_2$  en los vidrios. La banda a  $1260\text{ cm}^{-1}$  observada sólo en el vidrio V50 se asigna a grupos pentaborato cuya concentración es mayor en este vidrio, lo que es debido al alto contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ . La banda que aparece aproximadamente a  $1000\text{ cm}^{-1}$  varía de acuerdo con  $R=\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  y se ha relacionado con grupos  $\text{BO}_4$ . La banda a  $930\text{ cm}^{-1}$  se ha relacionado con la vibración de  $\text{Si-O-B}$ , si bien no presenta una tendencia clara con la composición de  $\text{B}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ . El doblete a  $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ , relacionado con enlaces  $\text{Si-O-B}$  ( $670\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{B-O-B}$  ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) aumenta con el contenido con  $\text{B}_2\text{O}_3$  aunque la tendencia tampoco es muy clara. El hecho de que en algunas bandas no se vea una tendencia clara es debido a que las áreas relativas, y sobre todo en las menos intensas, están muy influenciadas por el valor tan elevado de la banda de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Además, por el efecto que tiene la aproximación Kubelka-Munk las bandas con intensidades relativas bajas puede dar lugar a distorsiones en su forma e intensidad relativa [305].

Tabla III- 9. Deconvolución de los espectros de DRIFT entre  $1600\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ .

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	V75	V64	V61	V50
	$R=\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$	0.23	0.14	0.18	0.28
<b>B-O</b>	<b>1385-1392</b>	26.6	40.0	42.9	44.0
<b><math>\text{BO}_4</math></b>	<b>1260</b>	0.0	0.0	0.0	0.7
<b><math>\text{LO}_4\text{Si-O}</math></b>	<b>1209-1225</b>	6.4	5.3	6.0	4.6
<b><math>\text{LO}_6\text{Si-O}</math></b>	<b>1150-1152</b>	23.4	22.7	19.5	17.1
<b><math>\text{TO}_6\text{Si-O}</math></b>	<b>1093-1094</b>	23.3	21.9	18.2	17.7
<b><math>\text{TO}_4\text{Si-O}</math></b>	<b>1049-1053</b>	8.5	4.6	4.9	7.2
<b><math>\text{BO}_4</math></b>	<b>999-1013</b>	5.9	2.5	4.0	5.9
<b><math>\text{Si-O-B}</math></b>	<b>922-934</b>	4.1	2.1	3.6	2.2
<b><math>\text{Si-O}_5</math></b>	<b>810-821</b>	1.4	0.5	0.4	0.1
<b>B-O-B</b>	<b>704-708</b>	0.3	0.2	0.4	0.4
<b><math>\text{Si-O-B}</math></b>	<b>674-677</b>	0.2	0.2	0.2	0.2
<b>Ciclos 6(%)=TO<sub>6</sub>+LO<sub>6</sub>/(TO<sub>4</sub>+TO<sub>6</sub>+LO<sub>6</sub>+LO<sub>4</sub>)</b>		76	82	78	75

Como se ha comentado anteriormente, mediante DRIFT se han podido obtener las bandas LO y TO debidas a unidades de 6 y 4 miembros de sílice, por lo que de acuerdo a los datos de la Tabla III- 9 es posible calcular la relación existente entre ellos. Como puede comprobarse en esta Tabla la relación existente entre ambos es prácticamente la misma, lo que indicaría que la fase rica en sílice estaría formada por anillos de 6 y 4 miembros (estos últimos en mucha menor cantidad).

#### **III.4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.**

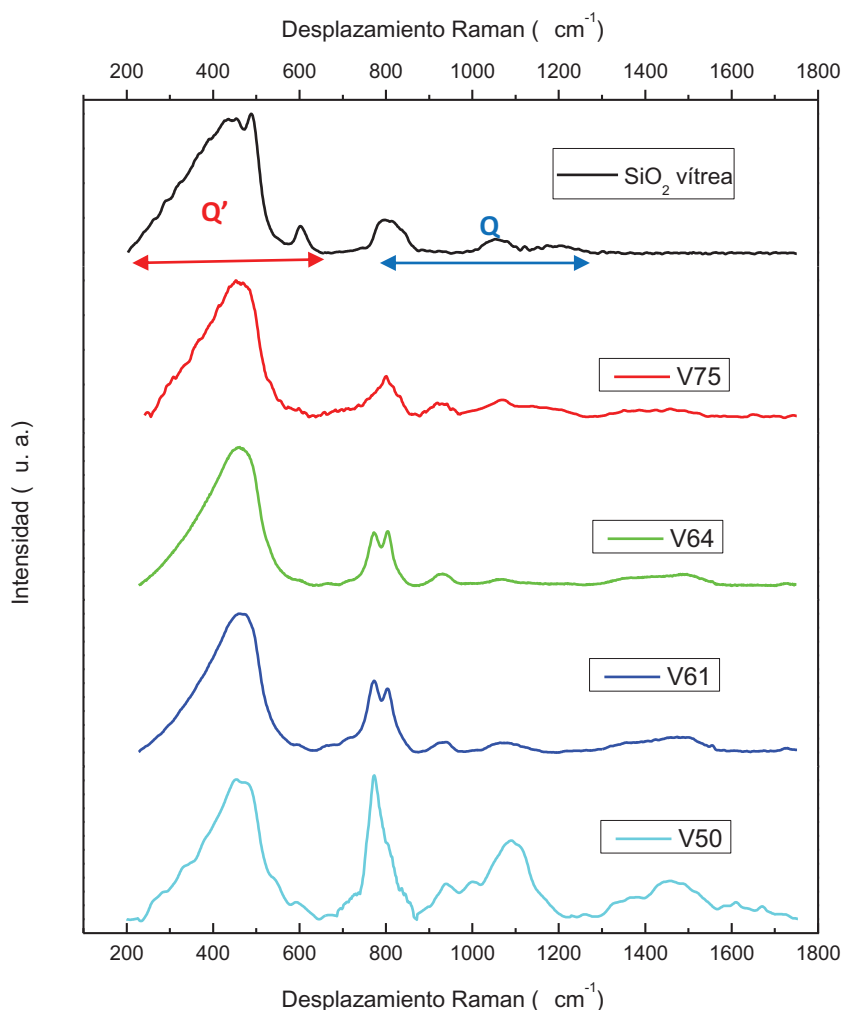
En la Fig. III- 6 se muestran los espectros Raman de estos vidrios. En los espectros se pueden observar las bandas asociadas a las diferentes unidades estructurales tanto de  $\text{SiO}_2$  como de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . En la Tabla III-10 se recogen las vibraciones más importantes recogidas en la bibliografía sobre sílice vítrea, óxido de boro, vidrios de silicato alcalinos, vidrios de borato alcalinos y vidrios de borosilicato que serán utilizadas en la asignación de los picos observados [308,309,310,311,312,313,314,315,316,317,318,319,320,321,322,323,324].

Según la bibliografía[315] las bandas observadas de la sílice vítrea han sido asignadas de la siguiente forma: la banda intensa y muy ancha a  $460\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la deformación del enlace Si-O-Si, dos picos estrechos a  $495$  y  $606\text{ cm}^{-1}$  son relacionados con ciclos de 4 y 3 miembros de grupos siloxano y denominados como bandas de defecto  $D_1$  y  $D_2$ , otra banda centrada en  $800\text{ cm}^{-1}$  se debe a la tensión simétrica Si-O, y finalmente otras 3 bandas muy poco intensas con máximos a  $960$ ,  $1065$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$ , son debidas a grupos SiOH, a la tensión asimétrica Si-O en su modo transversal y longitudinal, respectivamente. Sin embargo, se ha utilizado otra asignación que relaciona las bandas observadas con los modos vibracionales Si-O-Si formando diferentes tetraedros de sílice en función de si presentan 4, 3, 2, 1 y 0 oxígenos puente, denominadas las unidades como  $Q_4$ ,  $Q_3$ ,  $Q_2$ ,  $Q_1$  y  $Q_0$  respectivamente [316,317,318,319]. Estas unidades (denominada en su conjunto como unidades Q) presentan bandas asociadas a modos de vibración de tensión Si-O en la región comprendida entre  $800$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  y son sensibles a los cambios asociados con la incorporación de cationes modificadores de la red vítrea. Por otro lado, estas unidades también presentan bandas en la región comprendida entre  $200$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  que son debidas a la deformación Si-O-Si, y son denominadas como  $Q_4'$ ,  $Q_3'$ ,  $Q_2'$ ,  $Q_1'$  y  $Q_0'$  (unidades Q') El cociente entre las áreas de las bandas de deformación (unidades Q'), región  $200$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  con respecto de las bandas de

tensión Si-O región entre 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  (unidades Q) es denominado índice de polimerización (IP) y cuanto más alto es su valor mayor es el grado de polimerización de la red vítrea. Los valores del índice de polimerización de los vidrios varían en función de los cationes incorporados, obteniéndose valores de 0.3-0.5 en vidrios de silicato de plomo, valores de 1.5 a 2.5 en vidrios con calcio, o valores de 5-6 para porcelanas y de 7 para cuarzo o sílice amorfa[317]. También la temperatura de fusión de los vidrios influye en el índice de polimerización con valores más altos a temperaturas de fusión más elevadas como valores de IP=1 a 1000 °C y de IP=7 a 1400 °C[317]. La asignación de las bandas de la  $\text{SiO}_2$  se ha realizado preferentemente de acuerdo a las unidades Q referidas. El valor calculado de IP de la sílice vítrea que aparece en la Fig. III- 6 (espectro realizado en esta Tesis) es de 6.4.

**Tabla III- 10 Asignación de bandas de Raman.**

Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enlaces	Tipo	Unidad estructural
338-364	Si-O-Si	Deformación	$Q_4'$ ; $\text{SiO}_4$ con 3 OP;
465-486	Si-O-Si	Deformación	$Q_3'$ ; $\text{SiO}_4$ con 3 OP;
495	Si-O-Si	Ciclos de siloxano de 3 miembros	$D_1$
500	B-O		di-tetra-pentaborato
548	B-O	Deformación	$\text{BO}_3^{3-}$
552-572	Si-O-Si	Deformación	$Q_1'$ & $Q_2'$ ; $\text{SiO}_4$ con 1y2 OP;
606	Si-O-Si	Ciclos de siloxano de 4 miembros	$D_2$
609-637	Si-O-Si	Deformación	$Q_0'$ ; $\text{SiO}_4$ sin OP;
630-605	B-O	Respiración anillo	metaborato
672	B-O		pentaborato
760-780	B-O	Respiración anillo	pentaborato
783-800	Si-O-Si	Tensión	$Q_0$ ; $\text{SiO}_4$ sin OP
805	B-O	Respiración anillo	Anillo boroxol
925-942	Si-O-Si	Tensión	$Q_1$ ; $\text{SiO}_4$ con 1 OP
855		Tensión s, B-O-B puente	piroborato
890	B-O	Tensión plano	ortoborato
915-950	B-O		Pentaborato; tetraborato.
996-1040	Si-O-Si	Tensión	$Q_2$ ; $\text{SiO}_4$ con 2 OP
1091-1098	Si-O-Si	Tensión	$Q_3$ ; $\text{SiO}_4$ con 3 OP
1166-1180	Si-O-Si	Tensión	$Q_4$ ; $\text{SiO}_4$ con 4 OP
1220	B-O	Tensión	piroborato
1400-1450	B-O	Tensión	$\text{BO}_3$ , $\text{BO}_4$



**Fig. III- 6. Espectros Raman de la sílice vítrea y de los vidrios separados en fases. Las líneas roja y azul, indican las posiciones de las bandas de deformación SiOSi (Q') y de tensión SiO (Q) utilizadas para calcular el IP.**

En los espectros Raman de los vidrios de silicato de sodio cuando aumenta el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  la banda a  $460\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a mayores frecuencias, la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  disminuye y se desplaza a frecuencias menores, y las bandas poco intensas a  $960$ ,  $1065$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  se incrementan hasta convertirse en las bandas más intensas de los espectros [308]. La posición de la banda a  $460\text{ cm}^{-1}$  indica la fortaleza de la red, por lo que cuando ésta se desplazada a frecuencias mayores está indicando una red menos fuerte, lo que es debido a que el sodio rompe la red vítrea.

Por otro lado, en el espectro de  $\text{B}_2\text{O}_3$  vítreo [309] se observa a  $806\text{ cm}^{-1}$  un pico estrecho, relacionado con vibración en el anillo de boroxol (unidades  $\text{BO}_3$ ). Cuando se incorpora hasta un 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  se observa la aparición de un nuevo pico a  $770\text{ cm}^{-1}$  relacionado

### Separación de Fases.

con grupos borato como el pentaborato, pico que se incrementa hasta que alcanza una intensidad similar al de  $806\text{ cm}^{-1}$  para un contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  del 15 %. Para un contenido del 20 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  el pico a  $806\text{ cm}^{-1}$  se observa como un simple hombro del de  $770\text{ cm}^{-1}$  y para valores de un 25% de  $\text{Na}_2\text{O}$  no se observa la señal a  $806\text{ cm}^{-1}$ . Además a partir de un contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  de un 15% [309] aparecen varios picos nuevos poco intensos y anchos situados a 490, 630, 930 y  $1435\text{ cm}^{-1}$ . Cuando el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  se incrementa del 15 al 30 %, las bandas a 490, 930 y  $1435\text{ cm}^{-1}$  incrementan ligeramente su intensidad mientras que el pico a  $630\text{ cm}^{-1}$  no varía. Las bandas a 490 y  $930\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con grupos  $\text{BO}_4$ , la banda a  $630\text{ cm}^{-1}$  se ha relacionado con la vibración de respiración de anillo tipo metaborato. Con el incremento en el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  [309] también aparecen nuevas bandas que se relacionan con grupos metaborato  $630\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ , piroborato  $1285\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$  y ortoborato  $930\text{-}945\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda a  $770\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a menores frecuencias debido a la disminución de grupos pentaborato y formación de grupos diborato.

En los vidrios de borosilicato de sodio con una composición de 75 %  $\text{SiO}_2$ , x  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $1\text{-x}$   $\text{B}_2\text{O}_3$ , para  $x = 0.1$  [310] se observa un banda ancha muy intensa con máximo a  $460\text{ cm}^{-1}$ , dos picos poco intensos que aparecen a  $770\text{ cm}^{-1}$  y a  $800\text{ cm}^{-1}$ , otro pico de baja intensidad a  $930\text{ cm}^{-1}$  y una banda muy débil y ancha entorno a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Para  $x = 0.2$  [310], la señal más intensa es ahora la de  $770\text{ cm}^{-1}$ . A medida que el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  aumenta, el máximo la banda a  $460\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a frecuencias mayores, aparecen picos poco intensos a 630, 700 y  $760\text{ cm}^{-1}$  (estos últimos desaparecen al disminuir el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) y la banda de  $805\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a frecuencias menores. Para  $x = 0.5$  [310] se empiezan a observar bandas a 1080 y  $1150\text{ cm}^{-1}$ , la banda a  $460\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la vibración de tensión de la sílice, la banda a  $770\text{ cm}^{-1}$  se asigna a grupos pentaborato y la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  a la vibración del anillo de boroxol y las bandas a 1080 y a  $1150\text{ cm}^{-1}$  se asignan a vibraciones de deformación de la sílice. La banda a  $1400\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con vibraciones de  $\text{B}_2\text{O}_3$  debida a varios grupos  $\text{BO}_3$  y  $\text{BO}_4$ . Las bandas a 700 y  $760\text{ cm}^{-1}$  que aparecen para  $x=0.2$  y luego desaparecen al disminuir el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  se relacionan con vibraciones de distintos grupos  $\text{BO}_4$  como metaborato o diborato. A medida que sigue aumentando el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$ , las bandas a 1080 y  $1150\text{ cm}^{-1}$  incrementan su intensidad, aparece una banda a  $950\text{ cm}^{-1}$  (asociada a los  $\text{Si-O}^-$ ) y la banda que inicialmente estaba a  $460\text{ cm}^{-1}$  disminuye su anchura media mientras que su máximo se desplaza hasta alcanzar los  $530\text{ cm}^{-1}$ .

En vidrios de composición 66.6 %  $\text{SiO}_2$ , x  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $1\text{-x}$   $\text{B}_2\text{O}_3$  [310] el comportamiento es muy similar a los anteriores. En este caso para un valor de  $x = 0,1$  el máximo está inicialmente a  $465\text{ cm}^{-1}$ , mientras para  $x = 0,3$  se empiezan a observar las bandas a 1080 y  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

Aparecen también señales a 770 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , si bien aunque para  $x = 0,1$  la señal a 800  $\text{cm}^{-1}$  es más intensa que la de 770  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo a medida que se incrementa el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  es la señal a 770  $\text{cm}^{-1}$  la que crece hasta superar la intensidad de la de 800  $\text{cm}^{-1}$ . También se observa la banda a 1400  $\text{cm}^{-1}$  aunque sigue siendo muy poco intensa.

En vidrios de composición 50 %  $\text{SiO}_2$ ,  $x \text{ Na}_2\text{O}$  y  $1-x \text{ B}_2\text{O}_3$  [310] se vuelven a observar las tendencias de los vidrios anteriores. En este caso, para  $x = 0,1$  el máximo se ha desplazado a 475  $\text{cm}^{-1}$  y las bandas a 1080 y a 1150  $\text{cm}^{-1}$  empiezan a observarse para valores de  $x = 0,2$ . En cuanto a las bandas a 800 y 770  $\text{cm}^{-1}$  el comportamiento es similar al mencionado para los vidrios anteriores. Por último la banda a 1400  $\text{cm}^{-1}$  es más intensa que en los vidrios con menor contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

De los resultados comentados para vidrios de borosilicato de sodio, se deduce que la incorporación progresiva de óxidos alcalinos tiene lugar inicialmente en la red de óxido de boro, quedando la red de sílice similar a la de la sílice vítrea. A partir de cierto contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  se empiezan a observar las bandas de tensión de Si-O-Si situadas a 1080, 1150 y 930  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indicaría que parte del  $\text{Na}_2\text{O}$  se encontraría en la red de sílice. Además, la incorporación progresiva de  $\text{Na}_2\text{O}$  genera la formación de grupos borato y la destrucción de grupos de anillos de boroxol, lo que permitiría estimar en cierta medida la relación de unidades  $\text{BO}_4/\text{BO}_3$ , es decir a partir de las bandas situadas a 770 y 800  $\text{cm}^{-1}$  [310,311,320,321,322].

En la Tabla III- 11 se recogen las frecuencias de las bandas observadas en los espectros Raman de la Fig. III.6. En todos los vidrios aparece: una banda a 454-473  $\text{cm}^{-1}$  (deformación de Si-O-Si), un hombro a 590-610  $\text{cm}^{-1}$  (deformación de Si-O-Si de tetraedros de sílice sin oxígenos puente,  $Q'_0$ ) una banda a 769-774  $\text{cm}^{-1}$  (grupos pentaborato), una banda a 800-804  $\text{cm}^{-1}$  (vibración del anillo de boroxol y  $Q_0$ ), y a 929-938, 990-1042, 1067-1099 y 1125-1180  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas relacionados con la tensión de Si-O-Si de tetraedros de sílice con 1, 2, 3 y 4 oxígenos puente,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  y  $Q_4$  y, finalmente, se observan a 1365-1492  $\text{cm}^{-1}$  las vibraciones debidas a la vibración B-O de grupos  $\text{BO}_3$  y  $\text{BO}_4$ . A medida que se incrementa el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  aparecen otras bandas: un hombro a 540-550  $\text{cm}^{-1}$  relacionado con la deformación Si-O-Si y una banda a 1000  $\text{cm}^{-1}$  relacionado con tetraedros de sílice con dos oxígenos puente que sólo es observado en los vidrios con mayor contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$ . Los resultados observados concuerdan con los recogidos en la bibliografía. Así, a medida que se aumenta el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  se observa un desplazamiento del máximo desde 454 a 473  $\text{cm}^{-1}$ , y un aumento de la intensidad relativa de la región de 800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (asociada a la tensión

### Separación de Fases.

Si-O-Si) frente a la región de 300 a 600  $\text{cm}^{-1}$  (asociada a la deformación Si-O-Si) lo que indica una despolimerización de la red vítrea de la sílice. También se puede observar la variación de las intensidades de las bandas a 770 y 800  $\text{cm}^{-1}$  de acuerdo a la variación de  $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  así como la formación de más grupos  $\text{BO}_4$  (770  $\text{cm}^{-1}$ ) a costa de la destrucción de anillos de boroxol (800  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabla III- 11 Desplazamientos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los vidrios separados en fases entre 200-1600  $\text{cm}^{-1}$ .**

<b>Asignación</b>	<b>V75</b>	<b>V64</b>	<b>V61</b>	<b>V50</b>
<b><math>Q_3'</math></b>	454	460	464	473
<b><math>Q_2 \&amp; Q_1'</math></b>				540
<b><math>Q_0'</math></b>	590	600	595	600
<b><math>\text{BO}_4</math></b>	770	773	772	773
<b><math>\text{BO}_3</math> boroxol; <math>Q_0</math></b>	800	804	803	804
<b><math>Q_1</math></b>	930	929	932	938
<b><math>Q_2</math></b>				1000
<b><math>Q_3</math></b>	1070	1067	1072	1091
<b><math>Q_4</math></b>	1160	1180	1120	1160
<b><math>B-O</math></b>	1425	1492	1471	1453

En la Tabla III- 12 se recoge la deconvolución de los espectros Raman de los vidrios separados en fases. En estos espectros se ha calculado el valor del índice de polimerización, en donde se ha asignado la banda a 804-810  $\text{cm}^{-1}$  a unidades  $Q_0$ , aunque se considera que el valor obtenido puede estar ligeramente subestimado debido la contribución que origina la vibración de los anillos de boroxol  $\text{BO}_3$  a estas frecuencias. Los valores de IP para los vidrios V75, V64 y V61 son muy elevados, 4.6, 6.8 y 6.3, respectivamente (similares a las que se observa en la  $\text{SiO}_2$  vítrea, 6.4 que aparece en la Fig. III- 6) mientras en el vidrio V50 el valor de IP es mucho menor 1.7, lo que indica que presenta una red vítrea mucho menos polimerizada que los otros vidrios. El mayor contenido de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  en el vidrio V50 explica la importante diferencia en el IP con respecto de los vidrios V75, V64 y V61. La relación entre las bandas  $Q_2$  y  $Q_3$  también es indicativa de la polimerización de la red vítrea y se ha observado que se modifica en función del contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  ya que rompe las unidades  $Q_3$  para formar unidades  $Q_2$  y  $Q_4$  disminuyendo la polimerización de la red. Los vidrios V64 y V61, los de mayor IP, presentan una relación  $Q_2/Q_3$  menor que la de los vidrios V75 y V50 siendo éstos dos los que presentan un mayor valor de  $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ , si bien en este caso se esperaría que el vidrio V75 tuviera un valor menor que el del vidrio V50.

Por otro lado, la relación entre las unidades  $\text{BO}_4$ , banda a  $770\text{ cm}^{-1}$  y  $\text{BO}_3$ , banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , se incrementa con el valor de  $R=\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ , lo que indica una mayor proporción de unidades  $\text{BO}_4$  en el vidrio V50. En este caso se ha considerado que la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  es debida a grupos boroxol ( $\text{BO}_3$ ) aunque se sabe que las unidades  $\text{Q}_0$  de la red vítrea de  $\text{SiO}_2$  también se observan a esta frecuencia, es por ello que en el vidrio V75 que presenta mayor contenido en  $\text{SiO}_2$  no sigue esta misma tendencia.

Tabla III- 12 Deconvolución de las bandas observados por Raman en el intervalo entre  $1600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ .

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	V75	V64	V61	V50
	$R=\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$	0.23	0.14	0.18	0.28
$\text{Q}_4'$	370-385	33.1	34.3	33.0	23.0
$\text{Q}_3'$	465-473	45.9	47.1	45.2	30.0
$\text{Q}_2\&\text{Q}_1'$	553-570	0.0	0.4	0.3	0.9
$\text{Q}_0'$	589-614	1.1	0.4	0.8	1.7
$\text{BO}_4$	760-773	2.3	5.7	8.2	12.3
$\text{BO}_3\text{boroxol}; \text{Q}_0$	804-810	6.3	6.5	7.0	4.4
$\text{Q}_1$	925-938	2.7	2.4	2.0	4.5
$\text{Q}_2$	992-1045	1.8	0.3	0.2	4.1
$\text{Q}_3$	1070-1100	2.5	1.8	2.9	16.1
$\text{Q}_4$	1143-1175	4.3	1.2	0.4	3.1
IP (Area $\text{Q}'/\text{Q}$ )		4.6	6.8	6.3	1.7
$\text{Q}_2/\text{Q}_3$		0.69	0.15	0.07	0.26
$\text{BO}_4/\text{BO}_3$		0.4	0.9	1.2	2.8

### III.5. CONCLUSIONES PARCIALES.

Se han preparado 4 vidrios del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  en el intervalo de composición de separación de fases. Aunque las composiciones son bastante diferentes fueron sometidos a un tratamiento térmico igual en todos los casos ( $680\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 horas) que produjo la separación de fases en todos ellos y los vidrios que eran transparentes cambiaron a opales.

Desde el punto de vista de la composición y de acuerdo a los valores de K y de R la estructura del vidrio está formada principalmente por grupos boroxol y borato tipo pentaborato. De acuerdo al estudio realizado por FT-IR, ATR y DRIFT los vidrios no presentan diferencias significativas en las estructuras que los forman pero si en su proporción. En este aspecto se observa un incremento de las bandas asociadas a  $\text{B}_2\text{O}_3$  al incrementarse su contenido en los vidrios.



### Separación de Fases.

Las conclusiones obtenidas en este capítulo son las siguientes:

1. Los vidrios presentan dos tipos de morfologías de separación de fases: Interconectadas o goticulares. Los vidrios V75, V64 y V61, con un contenido en  $\text{SiO}_2$  superior al 60%, presentaron una separación de fases interconectadas (espinodal), mientras que el vidrio V50, con un contenido de  $\text{SiO}_2$  del 50%, presentó una separación de fases en forma de gotículas.
2. En todos los vidrios existe una fase primaria y otra secundaria. En aquellos con fases interconectadas la fase primaria es la que está enriquecida en  $\text{SiO}_2$  mientras que en el vidrio con fase tipo goticular la primaria es la enriquecida en  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ .
3. En los vidrios con fases interconectadas predominan los grupos boroxol sobre los pentaborato, mientras que con fase goticular predominan los de borato tipo pentaborato. Estos grupos están determinados por los valores de R.
4. Como era de esperar al aumentar el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  aumenta el número de enlaces Si-O-B. Esta evolución es independiente del tipo de separación de fases, sin embargo mediante DRIFT se ha comprobado que esta relación no se cumple por lo que parte de dichos enlaces se han roto en la superficie de los vidrios.
5. Mediante FT-IR y DRIFT se ha podido estimar la proporción entre ciclos de 6 y 4 miembros de  $\text{SiOSi}$ . En todos los vidrios la mayoría son grupos de 6, independientemente del tipo de separación de fases en ellos.
6. El índice de polimerización obtenido por Raman es más elevado en los vidrios con separación de fases interconectadas, mientras que es pequeño cuando la separación de fases es de tipo goticular y su fase primaria es de borato sódico.

## IV.LIXIVIACIÓN.

La lixiviación en medio ácido de vidrios silicobóricos separados en fases da lugar a la formación de porosidad ya que ciertas fases son extraídas por la disolución ácida. Además del tamaño, forma y composición de las fases que están determinadas por la composición del vidrio y por el tratamiento térmico realizado, las condiciones en las que se realiza la lixiviación son también un factor clave para conseguir una distribución de poros dada. Así pues, la concentración y tipo de ácido, temperatura, tiempo, relación volumen de disolución/superficie del vidrio, influyen decisivamente en la microestructura porosa y en la composición final del vidrio lixiviado.

Los vidrios V75, V64, V61 y V50 separados en fases fueron molidos y lixiviados con HCl tal y como se ha expuesto en el Capítulo II. Condiciones similares han sido utilizadas en diferentes trabajos [5] para obtener vidrios micro y mesoporos, dando lugar a la máxima extracción de borato sódico de la fase soluble y quedando sin atacar la fase enriquecida en sílice. Los vidrios lixiviados así obtenidos son llamados ahora LV75, LV64, LV61 y LV50. En la Tabla IV- 1 se recogen las composiciones de los vidrios antes y después de la lixiviación, el porcentaje de extracción de  $B_2O_3$  y  $Na_2O$  y las relaciones  $R=Na_2O/B_2O_3$  y  $K=SiO_2/B_2O_3$  correspondientes.

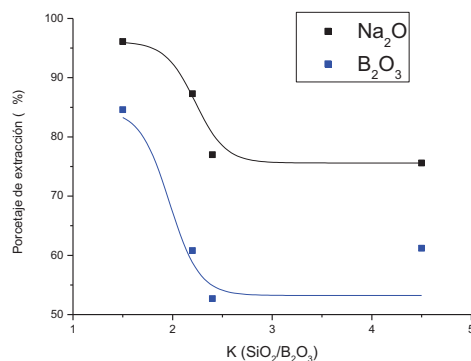
Tabla IV- 1. Análisis químico de los vidrios antes y después de la lixiviación.

Nombre	Vidrios separados en fases (%) molar					Vidrios lixiviados (%) molar					%extracción (%)molar	
	$SiO_2$	$B_2O_3$	$Na_2O$	R	K	$SiO_2$	$B_2O_3$	$Na_2O$	R	K	$B_2O_3$	$Na_2O$
V75	78.3	17.6	4.0	0.23	4.5	92.2	6.8	1.0	0.14	13.5	61.4	75.0
V64	67.9	27.8	3.9	0.14	2.4	85.9	13.2	0.9	0.07	6.5	52.5	76.9
V61	64.9	29.8	5.3	0.18	2.2	87.7	11.6	0.7	0.06	7.5	61.1	86.8
V50	54.2	35.7	10.2	0.28	1.5	94.1	5.5	0.4	0.07	17.1	84.6	96.1

La composición final de los vidrios porosos recogidos en la bibliografía (80-96 %)  $SiO_2$ , (3-13 %)  $B_2O_3$ , (0.05-0.5 %)  $Na_2O$  [5] es similar a la de los obtenidos según la Tabla IV.1. El porcentaje molar de extracción de  $Na_2O$  y  $B_2O_3$  presenta una dependencia similar con la relación K ( $SiO_2/B_2O_3$ ), como se puede observar en la Fig. IV- 1. Para valores elevados de

## Lixiviación

K(LV75) la extracción es incompleta, parte del contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  y, especialmente, el de  $\text{B}_2\text{O}_3$  permanecen en el vidrio. Para los valores más bajos de K (LV50) se obtiene la casi completa extracción de  $\text{Na}_2\text{O}$  y más de un 84% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . En el intervalo de 2 a 2.5 de K (LV64 y LV61) se observa una fuerte dependencia del grado de lixiviación con R, existiendo una gran diferencia en el porcentaje molar de extracción de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Na}_2\text{O}$ . El mayor porcentaje de extracción molar de  $\text{Na}_2\text{O}$  con respecto de  $\text{B}_2\text{O}_3$  indica que se ha extraído en mayor proporción. Por lo tanto, parte del  $\text{Na}_2\text{O}$  o del  $\text{B}_2\text{O}_3$  deben estar en la fase de  $\text{SiO}_2$ . Si es el  $\text{Na}_2\text{O}$  el que está en dicha fase, éste se encuentra despolimerizando la estructura de la sílice, mientras que si es el  $\text{B}_2\text{O}_3$  el que está, éste formará una estructura de borosilicato que es más fuerte que la de  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ , por lo que es el  $\text{Na}_2\text{O}$  el que se extraerá en mayor proporción. Los distintos grados de lixiviación de  $\text{B}_2\text{O}_3$  que existen entre los vidrios LV75, LV64, LV61 y LV50 también pueden ser atribuidos a la diferencia de volumen entre las fases ricas en sílice y en borato sódico de tales vidrios. Como se mostró en el Capítulo II en los vidrios V75, V64 y V61 la fase rica en sílice predomina sobre la fase rica en borato sódico por lo que la probabilidad de que haya zonas aisladas de borato sódico rodeadas de zonas de sílice es mucho mayor que en el vidrio V50 donde la fase enriquecida en borato sódico es continua.



**Fig. IV- 1. Relación del porcentaje de extracción de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  con K.**

## **IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA.**

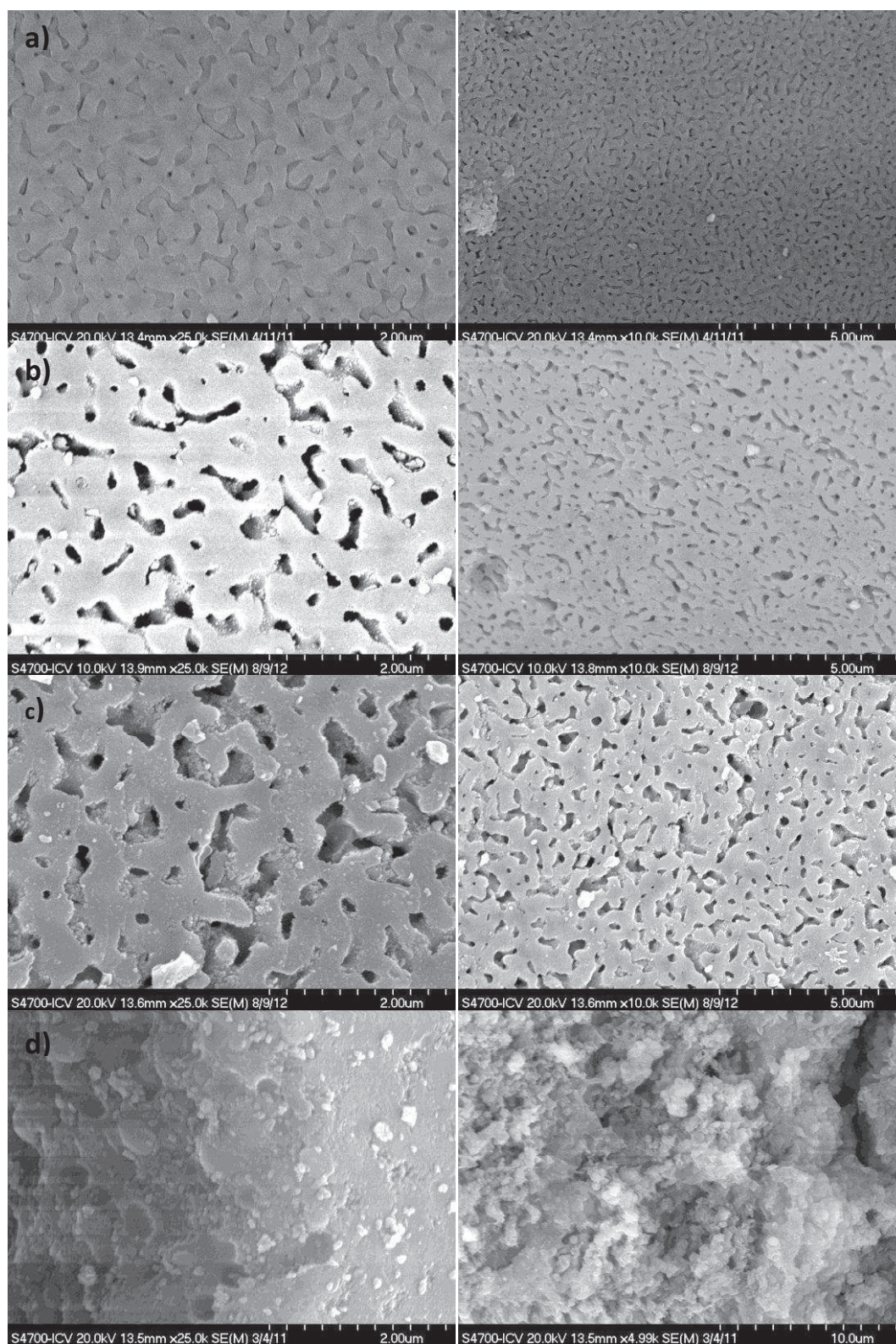
### **IV.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO.**

La microestructura de los vidrios separados en fases y luego lixiviados ha sido observada por MEB. En la Fig. IV- 2 se pueden observar a modo de ejemplo microfotografías obtenidas a 10000 y 25000 aumentos.

En los vidrios LV75, LV64 y LV61 se observa una microestructura porosa que recuerda a la separación en fases interconectadas que presentaban estos vidrios originalmente. La fase de borato sódico ha sido extraída preferentemente mientras la fase enriquecida en sílice permanece formando un esqueleto poroso. En el vidrio LV75 la imagen presenta poco contraste entre las zonas extraídas y las no extraídas lo que parece indicar que estos poros, de 650 nm de longitud promedio y de 120 nm de anchura promedio, no son muy profundos y podrían ser sólo superficiales. Los vidrios LV64 y LV61 parecen presentar ciertas características comunes ya que contienen poros de mayor contraste y nitidez, si bien su concentración es menor que los del vidrio LV75. En el vidrio LV64 se observan poros alargados y estrechos de 840 nm de longitud promedio y 150 nm de anchura promedio. En el vidrio LV61, también se observan poros alargados de 890 nm de longitud promedio y de un anchura promedio de 320 nm. La anchura de los poros observados en estos vidrios es comparable a la de la anchura de la fase de menor volumen atribuida a borato sódico medido por MET (Tabla III-2 del capítulo III). En resumen, según estas fotografías se observa que para los vidrios LV75 al LV61 existe un aumento del tamaño y volumen de poro al aumentar el contenido en Na<sub>2</sub>O en los vidrios.

Finalmente, en el vidrio LV50 se observa una microestructura muy diferente a la de los vidrios anteriores como era previsible según la separación de fases de este vidrio. La microestructura presenta huecos esféricos de 350 nm de diámetro promedio así como partículas esféricas de 400 nm de diámetro promedio, valores que coinciden con la separación de fases de gotículas dispersas observada por MET (Tabla III-2 del capítulo III).





**Fig. IV- 2. Micrografías de SEM de los vidrios lixiviados (a) LV75, (b) LV64, (c) LV61 y (d) LV50.**

### IV.1.2. POROSIMETRÍA DE MERCURIO.

La estructura macroporosa (entre 50 nm y 5 micrómetros) de los vidrios se ha estudiado mediante porosimetría de mercurio. En la Fig. IV- 3 a) se muestran las curvas de intrusión-extrusión de mercurio así como las distribuciones de tamaño de poros obtenidas, Fig. IV- 3 b).

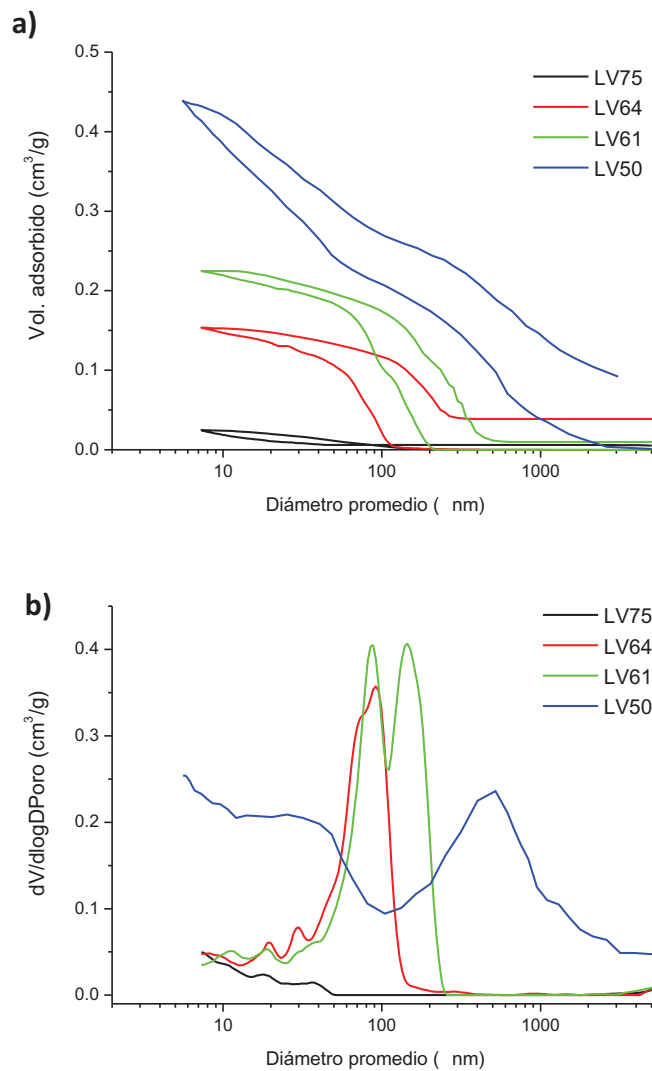


Fig. IV- 3 a) Curvas de intrusión-extrusión de mercurio y b) distribución de tamaño de poro determinadas mediante porosimetría de mercurio de los vidrios lixiviados.

El vidrio LV75 no presenta macroporos y el volumen de intrusión para tamaños superiores a 50 nm es cero. En los otros vidrios en las curvas de intrusión-extrusión se observan ciclos de histéresis que pueden correlacionarse con los modelos propuestos por Day

et al [329]. Así los vidrios LV64 y LV61 presentan un bucle de histéresis de Clase 4 con una cierta distribución bimodal entre macroporos y mesoporos en este último caso más ancha. Mientras el bucle de histéresis del vidrio LV50 se asemeja más a la Clase 2 con un intervalo de intrusión más amplio aunque no se observa un claro límite a la intrusión. En la distribución de poros se puede observar con más claridad las diferencias entre estos vidrios. Los vidrios LV64 y LV61 presentan una distribución de tamaño de macroporos más estrecha, monomodal en el vidrio LV64 y bimodal en LV61. La moda se desplaza de 100 a 200 nm al aumentar el valor de R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ) en estos vidrios. En el vidrio LV50 la distribución es mucho más ancha, con una moda a 40 nm y otra moda a 600 nm, e incluso se observan macroporos de diámetro hasta de 5000 nm.

En la Tabla IV- 2 se han recogido los valores de volumen total de poros, volumen de macroporos (de 50 a 5000 nm) y de mesoporos (de 5 a 50 nm), superficie de poros, diámetro de poro que es la moda observada en la distribución de tamaños y las densidades geométrica o bulk y aparente o esquelética. El volumen total de la intrusión está directamente relacionado con el porcentaje de fase lixiviable inicial presente en cada vidrio incrementándose al aumentar el contenido en borato sódico. El volumen de macro y mesoporos también muestra la misma tendencia sin embargo se observan más desviaciones, en este caso hay que considerar el hecho de que se ha realizado una distinción entre los dos tipos de acuerdo a la definición clásica pero que no corresponde con lo que se observa en la distribución de poros en donde la separación entre mesoporos no parece nada clara en el vidrio LV50.

**Tabla IV- 2. Resumen de porosimetría de mercurio de lixiviación de vidrios según su composición.**

<b>Nombre</b>	<b>Volumen (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>			<b>Superficie (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>D.poro (nm)</b>	<b>D.Geométrica (nm)</b>	<b>D.Aparente (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>
	<b>Total</b>	<b>Macro</b>	<b>Meso</b>				
<b>LV75</b>	0.02	0.00	0.02	5.9	d<10	0.98	1.80
<b>LV64</b>	0.16	0.11	0.05	15.7	100	0.88	2.05
<b>LV61</b>	0.23	0.19	0.04	16.7	100; 200	0.73	2.14
<b>LV50</b>	0.44	0.25	0.19	66.2	40; 600	0.78	1.57

Si se compara las distribuciones de poros con las microfotografías MEB (Fig. IV- 3) de los vidrios lixiviados se observan ciertas discrepancias. En las medidas de porosimetría de mercurio para materiales que puedan presentar una microestructura porosa con cuellos de botella que conecten cavidades de diferente tamaño, la distribución de tamaño refleja el diámetro de estos cuellos de botella y no tanto el diámetro de la cavidad en sí [330]. En los

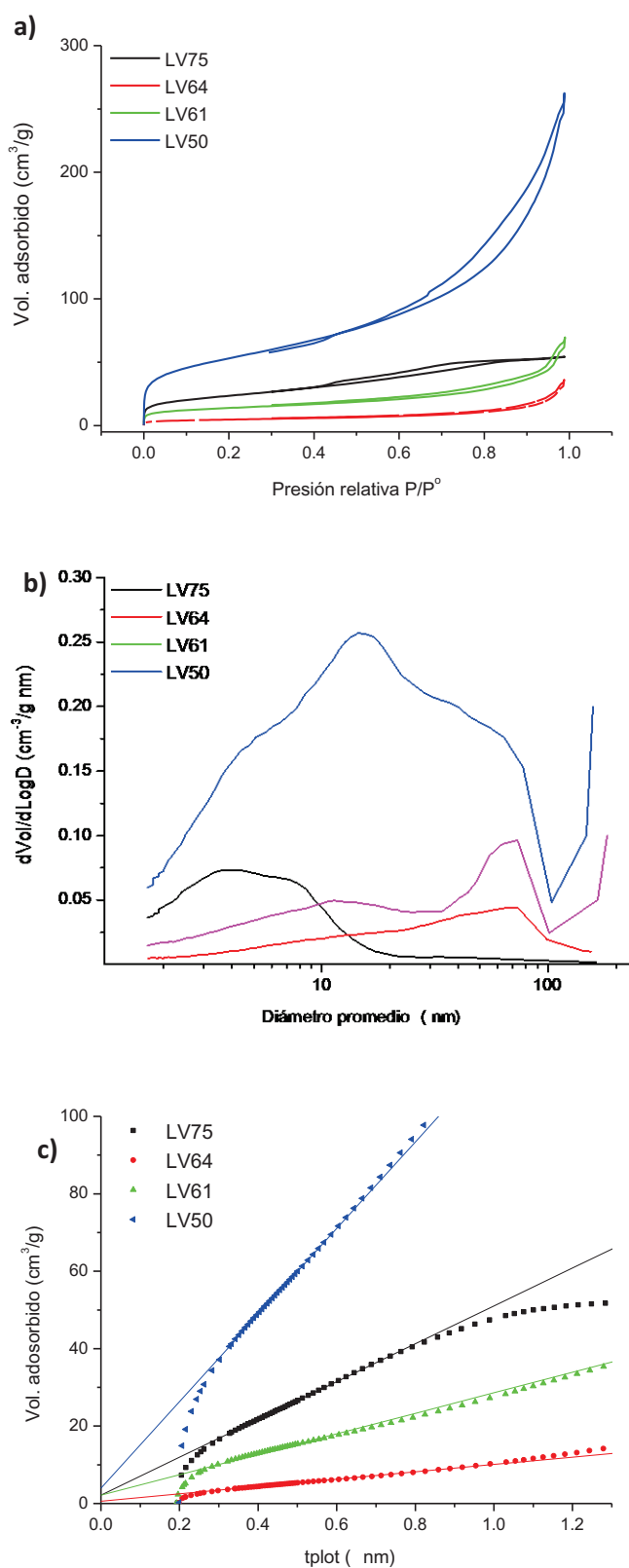
vidrios LV64 y LV61 se puede observar este efecto en el que la distribución de tamaño de porosimetría refleje más la anchura que la longitud de los poros observados por MEB. En el caso del vidrio LV50, el cual presenta una microestructura en forma de aglomerados muy diferente a los anteriores vidrios, su curva de intrusión-extrusión indica una estructura de poros más abierta, con un menor número de cuellos de botella y una distribución más ancha de diámetro de poro que refleja en cierta forma lo observado por MEB.

De acuerdo con los datos recogidos en la (Tabla III.-2 del capítulo III), la anchura promedio de la separación de fases secundaria en los vidrios V64 y V61 era de 195 y 335 nm, respectivamente y los valores observados mediante porosimetría de Hg (Tabla IV.2), son superiores 100 y 200 nm, respectivamente. En el caso del vidrio LV50, se observan dos máximos de tamaño de poro a 40 y 600 nm los cuales también se pueden relacionar con los diámetros de las dos fases de gotículas observadas por MET (Tabla III.-2 del capítulo III) de 38 y 350 nm. Por último, en el vidrio LV75 no se observan macroporos a pesar de que la anchura de la fase secundaria era de 250 nm. Este último resultado es debido a que como este vidrio V75 posee un contenido mayor en  $\text{SiO}_2$ , la composición de la fase secundaria aún estando enriquecida en  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  todavía contiene un alto contenido en  $\text{SiO}_2$  por lo que sigue siendo más resistente al ataque químico que las fases de los vidrios V64 y V61. Así pues, esta fase secundaria enriquecida en  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  es la que es extraída si bien su alto contenido en  $\text{SiO}_2$  no permite la formación de grandes poros como son los determinados mediante porosimetría de mercurio.

### **IV.1.3. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.**

En las curvas de intrusión-extrusión obtenidas mediante porosimetría de mercurio (Fig. IV- 3), se observa que para poros inferiores a 50 nm las distribuciones poseen una tendencia creciente a medida que disminuye el tamaño de poro. Esto hecho ocurre claramente para los vidrios LV75 y LV50. De acuerdo a este resultado indica que existen poros más pequeños que los que la técnica de porosimetría de mercurio puede detectar. Para ello se ha utilizado la técnica de adsorción de nitrógeno. En la Fig. IV- 4 se muestran las isotermas de adsorción-desorción y las distribución de poros obtenidas (según el método BJH [280,282]) utilizando la rama de adsorción. También se muestra la representación t-plot [283,284] utilizando la t de Harkins-Jura.





**Fig. IV- 4. (a)Isotermas de adsorción de nitrógeno, (b) distribución de poros y (c) t-plot de los vidrios lixiviados.**

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [331] el vidrio LV75 presenta una isoterma de tipo IV con bucle de histéresis H1 asociado con distribuciones de poro estrechas, mientras que los vidrios LV64, LV61 y LV50 presentan una isoterma de tipo IV con un bucle de histéresis H3 asociado a poros de tipo laminar y que a menudo abarcan el intervalo de los macroporos.

En relación con las distribuciones de poros, la correspondiente al vidrio LV75 es la más estrecha con un máximo a 4 nm y sin poros mayores de 20 nm. El resto de vidrios presentan unas distribuciones mucho más anchas con un aumento en el volumen adsorbido en los diámetros más altos, hecho que es indicativo de la presencia de macroporos y que coincide con los resultados comentados en porosimetría de mercurio (Fig. IV-3). En concreto, el vidrio LV50 es el que presenta una distribución más ancha con un máximo a 20 nm, mientras que los vidrios LV64 y LV61 presentan sus máximos en los valores más altos alcanzados por esta técnica.

De acuerdo a la isoterma del vidrio LV75 (Fig. IV- 4(a)), ésta es muy similar a la de materiales mesoporosos con cierta microporosidad. Además, es bien conocido que los procesos de lixiviación de vidrios silicobóricos dan lugar a sílice coloidal y a la formación de microporos. Así pues, para determinar si los vidrios lixiviados poseen microporos se ha aplicado el método t-plot [283,284]. En la Fig. IV- 4 c) se muestran las representaciones t-plot para los vidrios lixiviados. Se puede observar que solamente el vidrio LV75 presenta una pequeña desviación cóncava lo que indicaría la presencia de microporos, mientras que para el resto de los vidrios se observa una desviación por encima de la linealidad, indicando en este caso que son materiales mesoporosos. De cualquier forma, las desviaciones observadas son mínimas por lo que la concentración de microporos o mesoporos es pequeña.

En la Tabla IV- 3 se han recogido los valores de superficie específica calculada por el método BET [281] y la de mesoporos calculada por el método BJH. También se dan los datos de volumen total de micro y meso, el de microporos según el t-plot y el de mesoporos según BJH. Finalmente se recogen los valores de diámetro promedio de poro. El valor de la superficie específica parece estar relacionado con la relación R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ), de forma que cuando se incrementa su valor aumenta la superficie, Fig. IV- 5. Por otro lado, el valor del volumen total de poros determinado no es muy diferente entre los vidrios que presentan una microestructura interconectada, LV75, LV64 y LV61, pero es bastante elevado en el vidrio LV50 el cual presentaba una microestructura de agregados de partículas. Los valores de diámetro promedio de poro no reflejan de forma adecuada la verdadera distribución de poros ya que éstas son muy anchas. En los vidrios con una microestructura interconectada cuando aumenta

el valor de R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ) se observa un incremento de la superficie mientras que el volumen de poros no varía demasiado.

Tabla IV- 3. Resumen de adsorción de nitrógeno de lixiviación de vidrios según su composición.

	$R$ ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ )	Superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ )			Volumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )			$D$ poro (nm)
		Total	Micro	Meso	Total	Micro	Meso	
LV75	0.23	82.2	26.3	52.0	0.08	0.02	0.06	4.1
LV64	0.14	16.4	1.8	12.3	0.06	0.001	0.05	13.7
LV61	0.18	46.9	11.4	29.4	0.11	0.005	0.09	9.2
LV50	0.28	185.5	45.0	142.1	0.41	<0.001	0.35	8.8

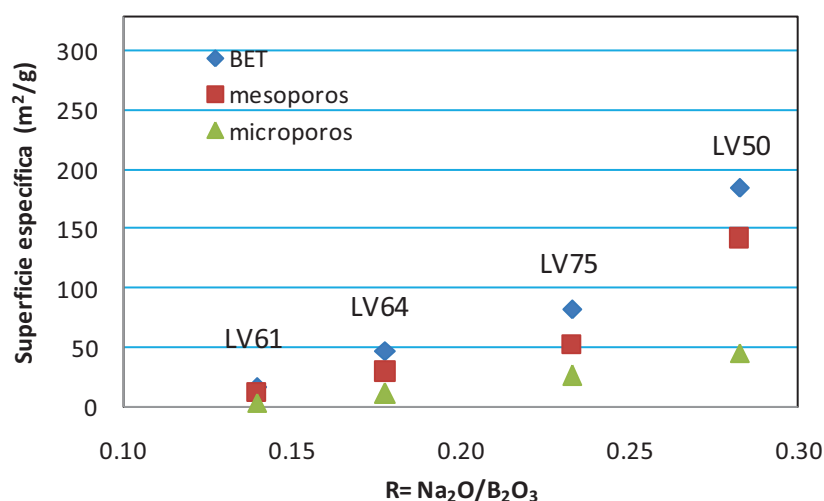


Fig. IV- 5. Representación de la superficie total, de micro y de mesoporos de los vidrios lixiviados con respecto de R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ).

Por último fue evaluada la presencia de geometría fractal a partir de los datos obtenidos de las isothermas de adsorción. Un fractal es un objeto geométrico cuya unidad básica se repite en varias escalas y está relacionado con la autosemejanza y repetición de una estructura. Mediante el cálculo de la dimensión fractal se puede cuantificar la repetitividad, autosemejanza y ordenamiento de la fase sólida y de la microestructura porosa del material. De acuerdo a la ecuación de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) [280], en la región de multicapa el grado de recubrimiento se relaciona con la presión relativa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln(P^{\circ}/P)=b/\theta^s$$

**(EcuaciónIV. 1)**

En esta expresión el valor del exponente  $s$  posee un valor entre 2 y 3. La utilización de los métodos de adsorción para el cálculo de la dimensión fractal fue llevado a cabo en los trabajos pioneros de Avnir y Pfeifer [332,333]. En posteriores trabajos Pfeifer [334], Jaroniec [335] y Yin[336] utilizaron la ecuación FHH para calcular la dimensión de la superficie fractal,  $D_s$ , al relacionarlo con el exponente  $s$ . Las isothermas de adsorción de nitrógeno se caracterizan por presentar dos regímenes de adsorción: a bajos grados de recubrimiento predominala presencia de fuerzas de Van der Waals entre la superficie y el adsorbato; a mayores grado de recubrimiento la interfase está controlada por la tensión superficial líquido gas (condensación capilar). En el régimen dominado por las fuerzas de Van de Waals. Pfeifer relacionó la dimensión fractal  $D_s$  con el exponente  $s$  de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\ln(N/N_m)=Cte+(1/m)*\ln(\ln(P^{\circ}/P))$$

**(EcuaciónIV. 2)**

Donde  $m=s/3-D_s$  que finalmente quedaba como  $m=3/3-D_s$  al considerar el valor de  $s = 3$  siendo  $N$  la cantidad adsorbida a la presión  $P$ ,  $N_m$  la cantidad adsorbida por una monocapa y  $P^{\circ}$  la presión parcial a la temperatura medida.

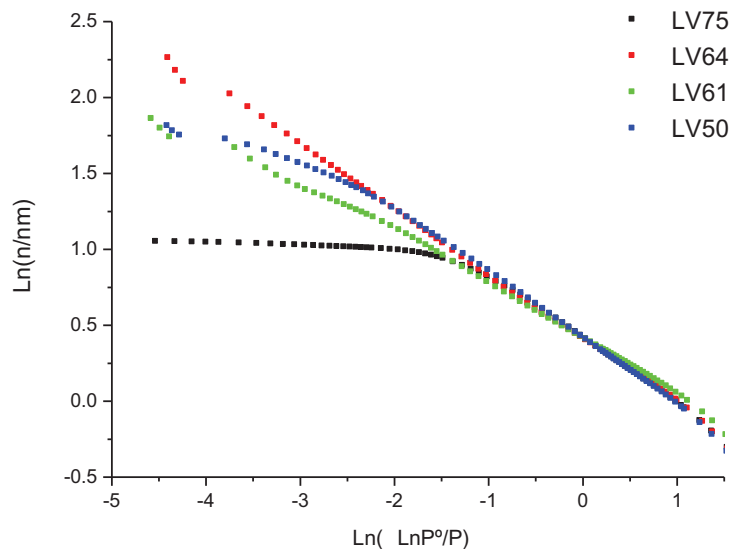
En el régimen dominado por la condensación capilar se observaba una desviación de la pendiente en la representación  $\ln(N/N_m)$  vs  $\ln(\ln(P^{\circ}/P))$ . Jaroniec propuso la siguiente relación:

$$\ln(N/N_m)=Cte+(D_s-3)*\ln(\ln(P^{\circ}/P))$$

**(EcuaciónIV. 3)**

En ambos casos, el valor de  $D_s$  se calcula a partir del tramo lineal de la representación  $\ln(N/N_m)$  vs  $\ln(\ln(P^{\circ}/P))$ .

Ds puede presentar valores entre 2 y 3. Un valor de 2 indica que la superficie no es fractal y es indicativo de una superficie lisa, por el contrario un valor de Ds 3 significa que la superficie es completamente autosemejante y muy rugosa. Los valores intermedios representan superficies con un mayor o menor grado de rugosidad.



**Fig. IV- 6 Representación  $\ln(V/V_m)$  vs  $\ln(\ln P^\circ/P)$  de los vidrios lixiviados para determinar la dimensión fractal  $D_s$ .**

En la Fig. IV- 6, se ha representado la relación  $\ln(N/N_m)$  vs  $\ln(\ln(P^\circ/P))$  para los vidrios lixiviados. Todos los vidrios presentan un primer intervalo lineal de 1 a 2 monocapas relacionado con el régimen de Van der Waals y un segundo a partir de 2 monocapas relacionado con el régimen de condensación capilar. Los valores de  $D_s$  de los vidrios lixiviados calculados en la zona de Van der Waals indican que la superficie es no rugosa, sin embargo, en la zona de condensación capilar, es decir en la que el nitrógeno condensa en los poros, esta zona posee dimensiones fractales que varían entre 2.6 y 2.9. Estos resultados indicarían que los vidrios lixiviados poseen superficies bastante lisas pero que las distribuciones de poros poseen dimensiones fractales. Respecto a estas distribuciones de poros es el vidrio LV75 el de mayor valor fractal, seguido por el LV50 y luego LV61 y LV64. Los valores de  $D_s$  observados son

similares a los obtenidos en vidrios porosos por distintas técnicas[337,338,339] y están recogidos en la Tabla IV- 4.

**Tabla IV- 4. Valores de  $D_s$  obtenidos en los vidrios lixiviados a partir de las regiones de Van der Waals y condensación capilar.**

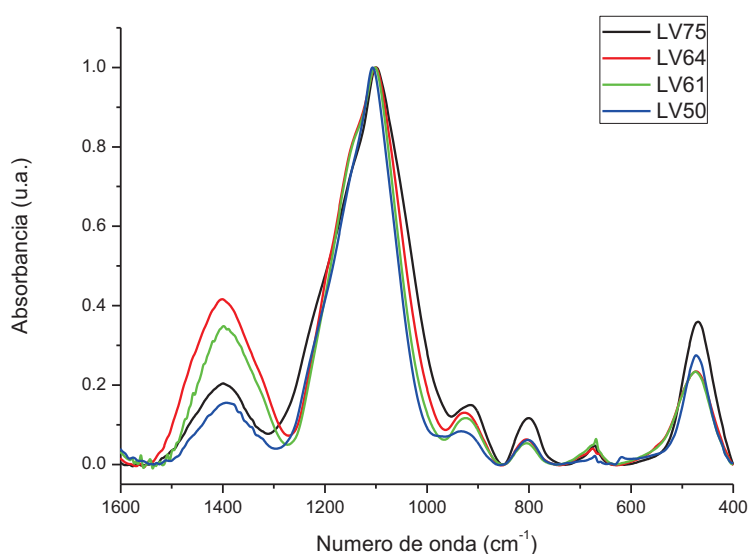
Nombre	Van der Waals					Condensación capilar				
	P/P <sub>o</sub>	N/N <sub>mi</sub>	N/N <sub>mf</sub>	1/m	D <sub>s</sub>	P/P <sub>o</sub>	N/N <sub>mi</sub>	N/N <sub>mf</sub>	1/m	D <sub>s</sub>
<b>LV75</b>	0.06-0.62	0.97	2.08	0.43	1.72	0.87-0.97	2.74	2.84	0.02	2.97
<b>LV64</b>	0.07-0.70	1.02	6.99	0.42	1.74	0.07-0.70	1.02	6.99	0.42	2.58
<b>LV61</b>	0.08-0.90	1.09	3.43	0.36	1.92	0.08-0.90	1.09	3.43	0.36	2.64
<b>LV50</b>	0.08-0.87	1.02	3.48	0.43	1.71	0.93-0.97	4.41	5.43	0.23	2.77

## **IV.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.**

### **IV.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSMISIÓN DE TRANSFORMADA DE FOURIER.**

En la Fig. IV- 7 se han representado los espectros de FT-IR de cada uno de los vidrios lixiviados. La asignación de las bandas se ha realizado utilizando la Tabla III-3, del capítulo III. En la Tabla IV- 5 se recogen los máximos de las bandas y hombros observados. Los espectros presentan el mismo número de bandas y las frecuencias correspondientes son también muy similares entre sí, lo que indicaría que la estructura de estos vidrios lixiviados es muy similar. Las diferencias más importantes que se observan con respecto a los espectros de los vidrios separados en fases (Fig. III-3, del capítulo III) están tanto en la absorbancia relativa de las bandas como en las posiciones de éstas. Este resultado es debido al proceso de lixiviación y extracción de las fases ricas en  $B_2O_3$ - $Na_2O$ .

En relación a los desplazamientos de las bandas, Tabla IV- 5, éstos son más apreciables en la banda del enlace Si-O-B a  $920\text{ cm}^{-1}$ , que se desplaza a frecuencias más altas para los vidrios en los que ha habido más extracción. Este desplazamiento es debido a la formación de grupos Si-OH, los cuales presentan una banda de vibración a  $950\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ . También se observa que, cuando el contenido de  $B_2O_3$  en el vidrio original aumenta, existe un pequeño desplazamiento de los máximos a  $1100$ ,  $800$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  hacia frecuencias más altas.



**Fig. IV- 7 Espectros FT-IR de los vidrios lixiviados.**

**Tabla IV- 5. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas observadas por FT-IR en el intervalo entre  $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .**

<b>Asignación</b>	<b>LV75</b>	<b>LV64</b>	<b>LV61</b>	<b>LV50</b>
<b><i>B-O</i></b>	1399	1401	1399	1393
<b><i>LO<sub>4</sub>Si-O</i></b>	1220	1220	1220	1220
<b><i>LO<sub>6</sub>Si-O</i></b>	1150	1150	1150	1150
<b><i>TO<sub>6</sub>Si-O</i></b>	1099	1101	1102	1106
<b><i>Si-O-B</i></b>	915	927	924	933
<b><i>Si-O<sub>s</sub></i></b>	801	805	805	802
<b><i>B-O-B</i></b>	700	700	700	700
<b><i>Si-O-B</i></b>	671	676	669	671
<b><i>Si-O-Si</i></b>	469	471	474	472

En relación con las absorbancias de las bandas se observa que desaparecen algunas de ellas. En el vidrio LV50 no se observa el hombro a  $1245\text{ cm}^{-1}$  y, además el hombro a  $700\text{ cm}^{-1}$  relacionado con la vibración B-O-B casi ha desaparecido. El vidrio LV75 es el que presenta menores cambios lo que está de acuerdo con la mayor resistencia a la lixiviación debido a su alto contenido en  $\text{SiO}_2$ .

Los espectros de FT-IR de los vidrios lixiviados fueron deconvolucionados en 11 gaussianas y los resultados están recogidos en la Tabla IV- 6. En la Fig. IV- 8 se muestra la

variación para las bandas relacionadas con  $B_2O_3$  tras el proceso de lixiviación. La asignación de las bandas corresponde con la que se utilizó en los vidrios separados en fases en la Tabla III-3, del capítulo III, si bien en este caso se ha considerado que existen grupos SiOH a  $950-960\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla IV- 6** Deconvolución de la región entre  $1500-600\text{ cm}^{-1}$  de los vidrios lixiviados en función de la composición.

<i>Asignación</i>	<i>Posición (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<b>LV75</b>	<b>LV64</b>	<b>LV61</b>	<b>LV50</b>
	<b>R=Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.14</b>	<b>0.07</b>	<b>0.06</b>	<b>0.07</b>
<b><i>B-O</i></b>	<b><i>1391-1400</i></b>	12.5	27.7	23.2	11.8
<b><i>LO<sub>4</sub> Si-O</i></b>	<b><i>1209-1230</i></b>	9.4	6.7	6.5	9.4
<b><i>LO<sub>6</sub> Si-O</i></b>	<b><i>1144-1147</i></b>	31.6	28.5	30.4	35.4
<b><i>TO<sub>4</sub> Si-O</i></b>	<b><i>1099-1105</i></b>	1.43	1.3	1.3	2.1
<b><i>TO<sub>6</sub> Si-O</i></b>	<b><i>1071-1084</i></b>	32.4	27.6	30.5	33.6
<b><i>BO<sub>4</sub></i></b>	<b><i>1005-1021</i></b>	3.6	1.9	1.3	0.3
<b><i>SiOH</i></b>	<b><i>956-962</i></b>	1.5	1.7	1.6	4.1
<b><i>Si-O-B</i></b>	<b><i>914-919</i></b>	4.2	2.8	3.0	1.2
<b><i>Si-O<sub>s</sub></i></b>	<b><i>801-805</i></b>	2.8	1.3	1.2	1.8
<b><i>B-O-B</i></b>	<b><i>693-706</i></b>	0.1	0.1	0.5	0.2
<b><i>Si-O-B</i></b>	<b><i>669-673</i></b>	0.6	0.6	0.7	0.2

Las áreas de las bandas situadas a 800, 1080, 1100, 1145 y  $1220\text{ cm}^{-1}$  aumentan con el contenido en  $SiO_2$  recogido en la Tabla IV.1, dado que corresponden a enlaces Si-O-Si. La presencia de estas bandas indica que la sílice sigue estando formada por ciclos de 4 y 6 miembros de SiOSi, siendo los mayoritarios los de 6. Calculando el porcentaje de cada uno de ellos se observa que las relaciones se mantienen en los vidrios lixiviados con respecto a las de los vidrios separados en fases (siendo próximos al 90% los ciclos de 6).

Por otro lado, en las bandas asociadas al  $B_2O_3$  ( $700, 1000, 1400\text{ cm}^{-1}$ ) se observa que es mayor la disminución de su absorbancia cuanto más alto es el contenido en  $B_2O_3$  en el vidrio inicial separado en fase, es decir par el vidrio LV50 (Fig. IV- 8). Este resultado está de acuerdo con los valores obtenidos mediante análisis químico (Tabla IV- 1), de esta manera la intensidad de la banda situada a  $1400\text{ cm}^{-1}$  es proporcional a la cantidad de  $B_2O_3$  del vidrio lixiviado. En concreto la banda que más disminuye es la de  $1000\text{ cm}^{-1}$  asociada a  $BO_4$  (tipo pentaborato), lo que indica que este grupo es más fácilmente lixiviable por estar enlazado al Na (Fig. IV- 8). Sin embargo, esta banda ha disminuido en menor medida, es decir presenta el valor más elevado en el vidrio LV75 que es el que presenta mayor R después de ser lixiviado (Tabla IV- 1). La banda situada a  $700\text{ cm}^{-1}$  sigue una tendencia similar a la anterior. Las bandas situadas a  $670\text{ cm}^{-1}$  y a  $915\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con la vibración de SiOB muestran una tendencia similar y disminuyen su absorbancia cuando decrece el contenido en  $B_2O_3$ , Fig. IV- 8.



La banda a  $950\text{ cm}^{-1}$  asignada a SiOH sigue un curso inverso a las bandas debidas a  $\text{B}_2\text{O}_3$  pero similar a las de  $\text{SiO}_2$ , lo que concuerda con la transformación progresiva de grupos SiOB en SiOH, lo que indica un aumento de grupos SiOH con el porcentaje de lixiviación, este porcentaje es muy superior en el caso del vidrio LV50.

En resumen, y tal como aparece en la Fig. IV- 8, mientras que las bandas a 700 y 1005  $\text{cm}^{-1}$  relacionados con vibraciones de B-O-B y de grupos borato han disminuido en todos los vidrios alrededor del 80 %, las bandas relacionadas con SiOB (a 670 y 915  $\text{cm}^{-1}$ ) han disminuido alrededor del 55%, y sin embargo la situada a 1400  $\text{cm}^{-1}$  disminuye entre el 20 y 60 %. Este comportamiento confirma una extracción preferencial del borato sódico, mientras que el óxido de boro unido a sílice es más difícil de extraer. Así pues, estos datos sugieren que primero se extrae de forma preferencial el boro unido al sodio (borato sódico) y posteriormente se sigue extrayendo el boro libre formando principalmente grupos boroxol.

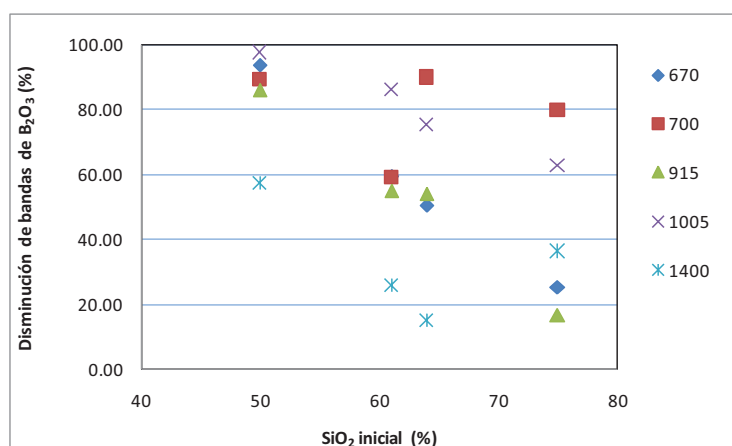


Fig. IV- 8. Representación del porcentaje en el que han disminuido las bandas FT-IR asociadas a  $\text{B}_2\text{O}_3$  después de la lixiviación en función del contenido inicial en  $\text{SiO}_2$ .

#### **IV.2.2. ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA DE INFRARROJO.**

En la Fig. IV- 9 se han representado los espectros de ATR de los vidrios lixiviados. En la Tabla IV- 7 se han recogido los valores de los máximos de las bandas y los hombros observados. Los espectros de estos vidrios lixiviados son bastante similares entre sí, los desplazamientos de los máximos son pequeños excepto en la banda a  $915\text{ cm}^{-1}$  para el vidrio LV50 que se ha desplazado a  $930\text{ cm}^{-1}$ . Además, estos espectros presentan el mismo número de bandas excepto un pequeño hombro a  $972\text{ cm}^{-1}$  que aparece también en el vidrio LV50. Como se comentó en la caracterización mediante FT-IR, la presencia de grupos SiOH podría ser

la causa de dicho desplazamiento ya que tiene lugar entre 950-960  $\text{cm}^{-1}$ . En general, las principales diferencias que aparecen entre los vidrios lixiviados están en las intensidades relativas de las bandas tal y como se describirá más tarde al deconvolucionar los espectros.

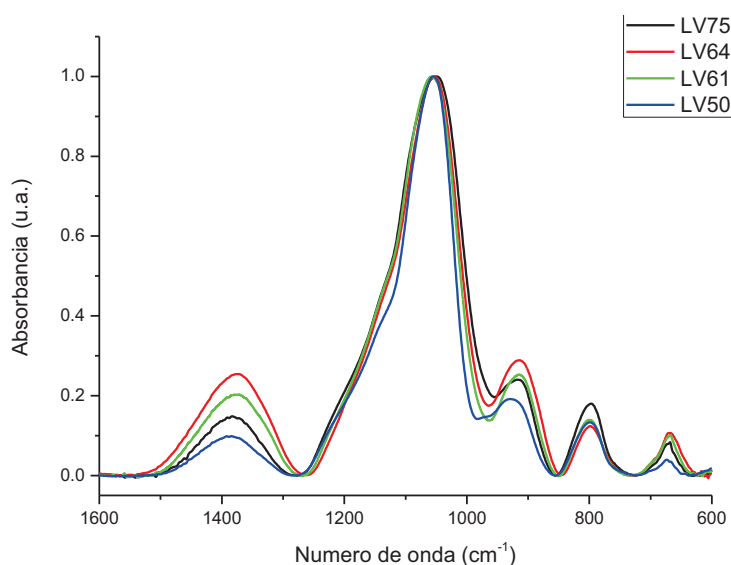


Fig. IV- 9 Espectros ATR de los vidrios lixiviados.

Por el contrario, al comparar los vidrios antes (Fig.III-4, del capítulo III) y después de lixiviar las diferencias observadas son ahora bastante mayores. Los hombros a 1320  $\text{cm}^{-1}$  en los vidrios V64 y V61 y el hombro a 1250  $\text{cm}^{-1}$  en el vidrio V50 ahora no se observan y sin embargo aparece uno nuevo a 972  $\text{cm}^{-1}$  en el vidrio LV50. Además, las bandas a 670-700  $\text{cm}^{-1}$  han disminuido notablemente en intensidad en los vidrios. También se observa un desplazamiento hacia mayores números de onda de ciertas bandas como la de B-O (a 1370  $\text{cm}^{-1}$ ) que ocurre en todos los vidrios, la banda a 1050  $\text{cm}^{-1}$  que ocurre en los LV64, LV61 y LV50 y la banda situada a 915  $\text{cm}^{-1}$  que sucede en el LV50.

Tabla IV- 7 Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas observadas por ATR en el intervalo entre 1600-600  $\text{cm}^{-1}$ .

Asignación	LV75	LV64	LV61	LV50
<i>B-O</i>	1383	1373	1372	1378
<i>LO<sub>4</sub> Si-O</i>	1210	1210	1210	1210
<i>LO<sub>6</sub> Si-O</i>	1145	1145	1145	1145
<i>TO<sub>6</sub> Si-O</i>	1049	1052	1057	1055
<i>SiOH</i>	-	-	-	972
<i>Si-O-B</i>	916	914	915	930
<i>Si-O<sub>s</sub></i>	797	799	800	799
<i>B-O-B</i>	700	700	700	700
<i>Si-O-B</i>	668	669	668	674

## Lixiviación

En la Tabla IV- 8, se ha recogido la deconvolución realizada de los espectros ATR en el intervalo de  $1600-600\text{ cm}^{-1}$  de los vidrios lixiviados. A partir de los resultados de dicha Tabla se observa que las bandas asociadas a las vibraciones Si-O situadas a  $800$ ,  $1050$ ,  $1130$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$  muestran un aumento de su intensidad con el incremento en sílice, aunque en la situada a  $1050\text{ cm}^{-1}$  su aumento es algo menor. En el caso de las bandas asociadas con  $\text{B}_2\text{O}_3$ , la intensidad de la banda es proporcional a la cantidad de  $\text{B}_2\text{O}_3$  presente en el vidrio lixiviado, es decir es más intensa para los vidrios LV64 y LV61, concordando perfectamente con los resultados del análisis químico mostrado en la Tabla IV- 1. Las otras bandas son mucho menos intensas, incluso no son observadas como la de grupos borato ( $970-980\text{ cm}^{-1}$ ) o casi han desaparecido como la banda a  $700\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas asociadas a SiOB situadas a  $670$  y  $910\text{ cm}^{-1}$  presentan un aumento con el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Tabla IV- 1). Por último, la banda observada a  $950-940\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con la formación de grupos SiOH, presenta un incremento con el contenido en  $\text{SiO}_2$ , excepto en el vidrio LV75 que se observa un valor menor a esta tendencia. La variación de esta banda es debida a la sílice amorfa formada durante la lixiviación y, por ello, el vidrio V75 que es menos lixiviable da lugar a una menor área. Finalmente, en el vidrio LV50 aparece una nueva banda a  $970\text{ cm}^{-1}$  y se considera que es debida también a nuevos grupos SiOH. En conclusión las bandas asociadas a los grupos SiOH son mayores a medida que la extracción se ha producido en mayor medida.

**Tabla IV- 8** Deconvolución de las observadas por ATR en el intervalo entre  $1600-600\text{ cm}^{-1}$ .

<b>Asignación</b>	<b>Posición (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>LV75</b>	<b>LV64</b>	<b>LV61</b>	<b>LV50</b>
	<b><math>\text{R}=\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3</math></b>	<b>0.14</b>	<b>0.07</b>	<b>0.06</b>	<b>0.07</b>
<b>B-O</b>	<b>1382-1392</b>	8.6	16.7	13.5	7.0
<b><math>\text{LO}_4\text{Si-O}</math></b>	<b>1204-1213</b>	2.8	1.9	2.7	3.3
<b><math>\text{LO}_6\text{Si-O}</math></b>	<b>1124-1139</b>	19.7	17.7	19.1	29.4
<b><math>\text{TO}_6\text{Si-O}</math></b>	<b>1050-1054</b>	54.2	47.4	49.5	45.0
<b>SiOH</b>	<b>941-970</b>	2.3	3.4	3.6	5.7
<b>Si-O-B</b>	<b>905-911</b>	6.0	7.5	5.9	4.2
<b>Si-O<sub>s</sub></b>	<b>798-801</b>	5.0	3.1	3.7	4.5
<b>B-O-B</b>	<b>694-697</b>	0.3	0.3	0.4	0.2
<b>Si-O-B</b>	<b>667-670</b>	1.2	2.0	1.6	0.6

Por otro lado, cuando se comparan las bandas deconvolucionadas para los vidrios antes (Tabla III-7) y después de la lixiviación (Tabla IV-7) se observa diferencias en función del porcentaje de lixiviación. En la Fig. IV- 10 se muestra solamente la variación encontrada para las bandas de B-O. Así, las bandas pertenecientes a grupos borato a  $970-980\text{ cm}^{-1}$  y la de la vibración B-O-B ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) disminuyen en todos los vidrios en mayor proporción que las demás

del B-O, de hecho en la deconvolución no se observa la banda de grupos borato, a la vez que la disminución de la banda de  $700\text{ cm}^{-1}$  es de un 80 % de promedio. También, las bandas asociadas a enlaces Si-O-B situadas a  $670$  y  $910\text{ cm}^{-1}$  disminuyen en un 51 y 40 % de promedio, respectivamente, mientras que la banda de  $1400\text{ cm}^{-1}$  ha disminuido en un 40%.

Cuando se analiza la evolución de cada banda con respecto al contenido en  $\text{SiO}_2$  del vidrio original separado en fases, se observa que las bandas disminuyen en mayor grado a medida que el contenido inicial en  $\text{SiO}_2$  es menor. Esta variación es mucho más notable en las bandas a  $670$ ,  $910$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ , por ejemplo en el vidrio LV75 se han reducido sólo en un 35 % mientras que en el vidrio LV50 en más de un 70 %, sin embargo, la banda a  $700\text{ cm}^{-1}$  disminuye entre un 70 y 90 % para los vidrios LV75 y LV50, respectivamente.

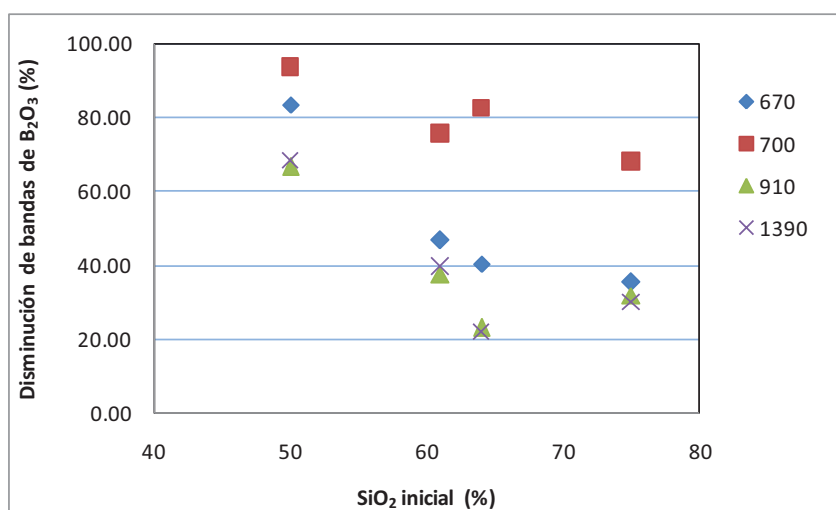


Fig. IV- 10. Representación del porcentaje en el que han disminuido las bandas ATR asociadas a  $\text{B}_2\text{O}_3$  después de la lixiviación en función del contenido inicial en  $\text{SiO}_2$ .

#### **IV.2.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.**

La variación de la estructura de los vidrios lixiviados también ha sido estudiada por DRIFT. En la Fig. IV- 11 se han representado los espectros de DRIFT de cada uno de los vidrios lixiviados. Los máximos de las bandas y los hombros están recogidos en la Tabla IV- 9. Al igual que sucedía con los espectros de FT-IR y ATR de los vidrios lixiviados (Fig. IV- 7 y Fig. IV- 9, respectivamente), los espectros presentan el mismo número de bandas con pequeñas diferencias en las frecuencias de los máximos y notables diferencias en las intensidades relativas de algunas de ellas.

Sin embargo, como era de esperar las diferencias observadas entre los vidrios lixiviados y los originales separados en fases son más apreciables (Fig.III-5, del capítulo III), especialmente para el de mayor contenido en  $B_2O_3$ , (Tabla III-1, del capítulo III). En los vidrios lixiviados, las bandas asociadas al  $B_2O_3$  situadas a 1390, 700 y 670  $cm^{-1}$  han disminuido notablemente, especialmente las dos últimas que casi han desaparecido. Se observa, además, un desplazamiento del máximo de la banda de 1390  $cm^{-1}$  a frecuencias más altas excepto en LV64. En cuanto a las bandas asociadas a la sílice se observa un ligero desplazamiento a mayores frecuencias en el caso de la banda situada a 1100  $cm^{-1}$ , siendo mayor en el vidrio LV50. Por el contrario, las bandas situadas a 800 y 470  $cm^{-1}$  presentan un desplazamiento a menores frecuencias. En el caso del vidrio LV50 se observan también otras diferencias con respecto del vidrio V50, como el hombro a 1270  $cm^{-1}$  que no se observa en el vidrio lixiviado y, la banda a 930  $cm^{-1}$  que era un simple hombro en el vidrio V50, ahora está bien resuelta.

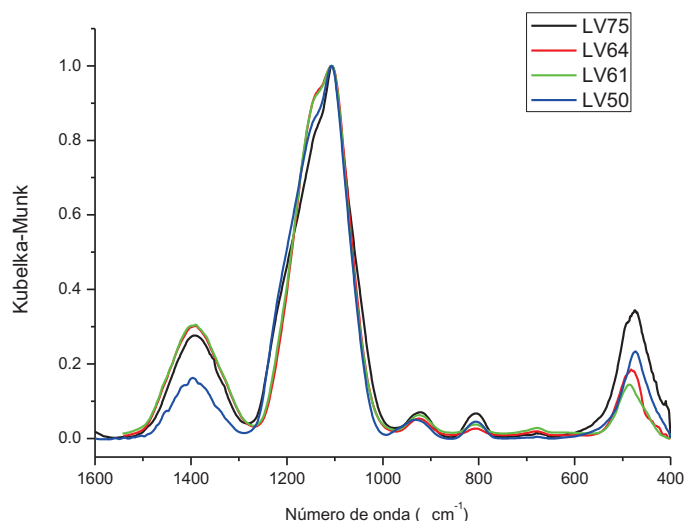


Fig. IV- 11 Espectros DRIFT de los vidrios lixiviados.

Tabla IV- 9 Frecuencias ( $cm^{-1}$ ) de los picos observados por DRIFT en el intervalo entre 1600-400  $cm^{-1}$ .

Asignación	LV75	LV64	LV61	LV50
<b>B-O</b>	1391	1390	1398	1396
<b>LO<sub>4</sub>Si-O</b>	1220	1220	1220	1220
<b>LO<sub>6</sub>Si-O</b>	1140	1140	1140	1140
<b>TO<sub>6</sub>Si-O</b>	1106	1107	1105	1107
<b>SiOH</b>	-	-	-	950
<b>SiOB</b>	924	924	926	931
<b>Si-O<sub>s</sub></b>	805	806	806	806
<b>B-O-B</b>	700	700	700	700
<b>Si-O-B</b>	680	679	679	701
<b>Si-O-Si</b>	474	482	486	473

En la Tabla IV- 10 se han recogido los valores de las áreas obtenidos a partir de la deconvolución efectuada a los vidrios lixiviados en el intervalo comprendido entre 1600-600  $\text{cm}^{-1}$ . La asignación de las bandas se realizó de acuerdo a la realizada en la Tabla III-3, del capítulo III. En el espectro del LV50 se observa un hombro sobre los 960  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a grupos SiOH y que no aparece en el resto de los vidrios.

Tabla IV- 10 Deconvolución de los espectros de DRIFT de 1600-600  $\text{cm}^{-1}$ .

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )	LV75	LV64	LV61	LV50
	$R=\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$	<b>0.14</b>	<b>0.07</b>	<b>0.06</b>	<b>0.07</b>
<b>B-O</b>	<b>1390-1391</b>	18.9	22.7	22.0	11.0
<b>LO<sub>4</sub> Si-O</b>	<b>1218-1221</b>	7.3	1.4	1.7	6.8
<b>LO<sub>6</sub> Si-O</b>	<b>1153-1157</b>	34.7	37.9	38.5	42.3
<b>TO<sub>6</sub> Si-O</b>	<b>1095-1098</b>	26.6	34.0	33.1	31.3
<b>TO<sub>4</sub> Si-O</b>	<b>1038-1052</b>	7.3	1.6	1.9	4.7
<b>BO<sub>4</sub></b>	<b>986-1007</b>	0.8	0.3	0.4	0.3
<b>SiOH</b>	<b>960</b>	-	-	-	0.8
<b>Si-O-B</b>	<b>923-934</b>	2.4	1.5	1.6	1.4
<b>Si-O<sub>s</sub></b>	<b>804-807</b>	1.8	0.4	0.6	1.3
<b>B-O-B</b>	<b>694-701</b>	0.1	0.1	0.1	0.1
<b>Si-O-B</b>	<b>671-676</b>	0.2	0.2	0.2	0.1
<b><math>\frac{\text{TO}_6 + \text{LO}_6}{(\text{TO}_6 + \text{LO}_6 + \text{TO}_4 + \text{LO}_4)}</math></b>		80	95	95	85

Las áreas de las bandas relacionadas con las vibraciones de Si-O (800, 1040-1080, 1150-1225  $\text{cm}^{-1}$ ) muestran un aumento de su intensidad en los vidrios LV75 y LV50 con respecto de los vidrios LV61 y LV64, lo que es debido al menor contenido en  $\text{SiO}_2$  en éstos últimos. Además se observa de nuevo que los ciclos de 6 miembros de  $\text{SiO}_2$  son los predominantes respecto a los de 4 miembros, como ya se demostró mediante FT-IR (Tabla IV-6).

En el caso de las bandas asociadas a B-O, cuya variación con respecto de los vidrios originales se muestra en la Fig. IV- 12, la banda más intensa a 1390  $\text{cm}^{-1}$  aumenta con el contenido en  $\text{B}_2\text{O}_3$ . La banda situada a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada con grupos  $\text{BO}_4$ , presenta valores de absorbancia muy pequeños, observándose un incremento de su área con el contenido en R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ). Por otro lado, la banda situada a 930  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-B) se mantiene prácticamente igual en función del contenido en  $\text{SiO}_2$ , excepto para el vidrio LV50 en el que aparece una banda sobre 960  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a grupos SiOH. A su vez se observa que la banda situada a 670  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-B) disminuye menos que la situada a 700  $\text{cm}^{-1}$  (B-O-B) lo que indica que se extraen más éstos grupos

Por otro lado, al analizar las áreas de estas bandas en los vidrios lixiviados y compararlas con las de los vidrios originales separados en fases (Tabla III-9.) se observa una disminución de la intensidad relativa de las bandas asociadas a  $B_2O_3$  (Fig. IV- 12). De modo análogo a lo que sucedía para los espectros de FT-IR y ATR (Fig. IV- 8 y Fig. IV- 10, respectivamente), las bandas asociadas a grupos  $BO_4$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y grupos B-O-B a  $700\text{ cm}^{-1}$  han disminuido mucho más que las bandas asociadas tanto a grupos Si-O-B ( $670\text{ cm}^{-1}$  y  $920\text{ cm}^{-1}$ ) como al enlace BO ( $1390\text{ cm}^{-1}$ ). Estas diferencias se hacen menores a medida que decrece el contenido en  $SiO_2$  en el vidrio original. Finalmente, también se puede comprobar cómo en los vidrios lixiviados ha disminuido la proporción de ciclos de 4 miembros de sílice respecto a los de 6 miembros, lo que podría indicar que la lixiviación elimina los defectos estructurales de la sílice asociados a estos ciclos o que se están formando nuevas unidades debido al proceso de lixiviación que puede originar la formación de sílice amorfa.

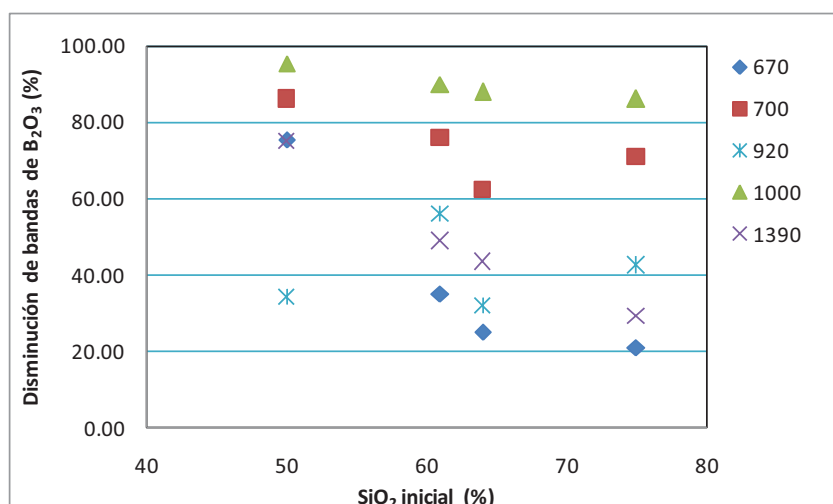
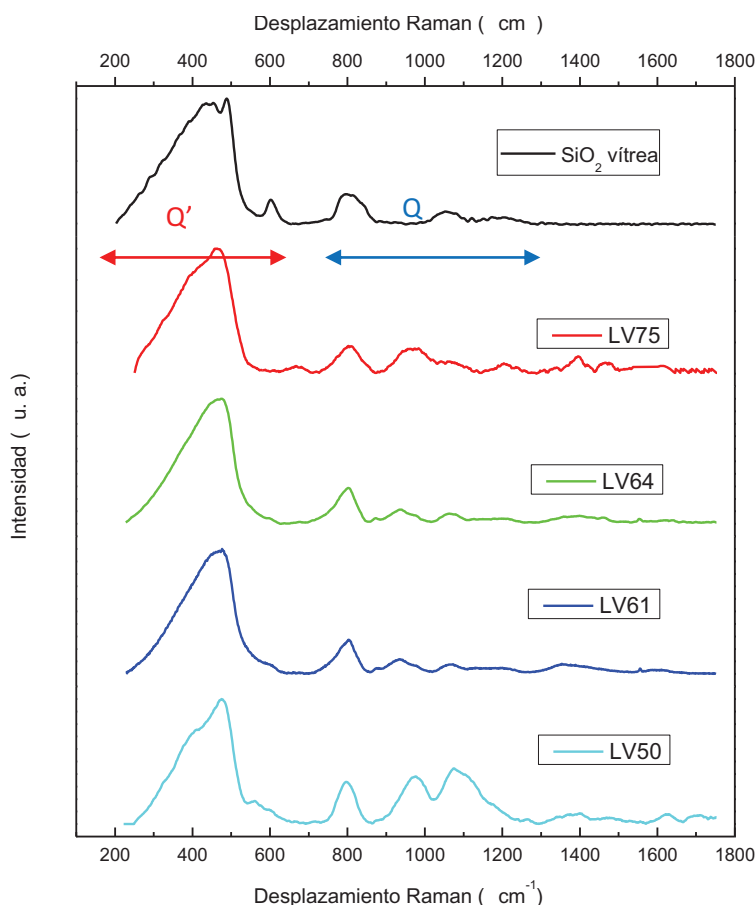


Fig. IV- 12. Representación del porcentaje en el que han disminuido las bandas de DRIFT asociadas a  $B_2O_3$  después de la lixiviación en función del contenido inicial en  $SiO_2$ .

#### IV.2.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Para completar la caracterización estructural, los vidrios lixiviados también fueron analizados mediante espectroscopía Raman. Los espectros están representados en la Fig. IV- 13. En la Tabla IV- 11 se han recogido los máximos y los hombros de los picos observados.

De forma general, los espectros de los vidrios LV75, LV64 y LV61, presentan bastante similitud al observado en sílice vítrea, (Fig. IV- 13). El vidrio LV50 presenta también las mismas bandas pero la intensidad relativa de la zona comprendida entre  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  (unidades Q) es bastante superior, lo que indica que el vidrio está bastante despolimerizado.



**Fig. IV- 13** Espectros Raman de la sílice vítrea y de los vidrios lixiviados. Las líneas roja y azul, indican las posiciones de las bandas de deformación SiOSi (Q') y de tensión SiOSi (Q) utilizadas para calcular el IP.

Las señales debidas a los enlaces B-O son mucho menos intensas, debido al bajo contenido de  $B_2O_3$  de acuerdo a los resultados del análisis químico (Tabla IV- 1). Esto es debido al proceso de lixiviación llevado a cabo, las bandas asociadas a estos enlaces se observan como unas bandas de poca intensidad sobre los  $1400\text{ cm}^{-1}$  (enlace B-O) y  $800\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ , existiendo en este segundo caso un solapamiento con la señal debida a la tensión simétrica de Si-O o banda  $Q_0$  situada a  $800\text{ cm}^{-1}$  tal y como se comentó en la sección III.4.4 del capítulo III.

En todos los espectros se observa una banda principal muy ancha a  $460\text{ cm}^{-1}$ , debida a unidades  $SiO_4$  y correspondiente a la deformación del enlace Si-O-Si. Esta banda presenta un desplazamiento de su máximo hacia frecuencias más altas, llegando a  $461\text{ cm}^{-1}$  en el vidrio LV75 y a  $475\text{ cm}^{-1}$  en el resto de los vidrios (Tabla IV- 11). Al final de esta banda se observa la presencia de un pequeño hombro a  $570\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  que se encuentra mucho mejor definido en el vidrio LV50.

Los vidrios LV64 y LV61 presentan una banda a  $930\text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $970\text{ cm}^{-1}$ , mientras que los otros dos vidrios, LV50 y LV75, presentan una banda muy intensa a  $980\text{ cm}^{-1}$ .



### Lixiviación

Además, todos los vidrios presentan una banda y un hombro sobre 1070 y 1180  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

En resumen, con respecto a los vidrios separados en fases los vidrios lixiviados presentan las mismas bandas Raman asociadas a  $\text{SiO}_2$  aunque desplazadas hacia mayores frecuencias y también aparece una nueva banda u hombro alrededor de 970-980  $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, en cuanto a las bandas asociadas a  $\text{B}_2\text{O}_3$ , la banda situada a 760  $\text{cm}^{-1}$  (grupos  $\text{BO}_4$ ), Fig. III-6, ha desaparecido prácticamente en todos los vidrios lixiviados.

Se ha realizado la deconvolución de los espectros de los vidrios lixiviados, recogiendo los resultados en la Tabla IV- 12. Las bandas fueron asignadas según la Tabla III-10, del capítulo III. Mediante los resultados obtenidos en la deconvolución también se calculó el índice de polimerización y la relación entre las unidades  $Q_2/Q_3$ . En los vidrios lixiviados LV75, LV64 y LV61 el índice de polimerización es muy elevado (4, 5 y 5.4, respectivamente) similar al de la sílice vítrea (6.4, según el propio espectro de la Fig. IV- 13), mientras que en el vidrio LV50 el valor es mucho menor lo que indicaría una red mucho menos polimerizada (1.6).

**Tabla IV- 11 Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los vidrios lixiviados en el intervalo entre 200-1600  $\text{cm}^{-1}$ .**

<b>Asignación</b>	<b>LV75</b>	<b>LV64</b>	<b>LV61</b>	<b>LV50</b>
<b><math>Q_3'</math></b>	461	475	476	475
<b><math>Q_2 \&amp;_1'</math></b>	570	570	570	575
<b><math>Q_0'</math></b>	-	597	600	595
<b><math>\text{BO}_4</math></b>	-	760	760	-
<b><math>\text{BO}_3</math>boroxol; <math>Q_0</math></b>	806	803	803	796
<b><math>Q_1</math></b>	-	938	934	-
<b><math>Q_2</math></b>	985	975	975	977
<b><math>Q_3</math></b>	1072	1063	1073	1076
<b><math>Q_4</math></b>	1397	1180	1180	1176
<b><math>B-O</math></b>	-	1399	1353	1401

Comparados estos valores con los de los vidrios separados en fases (Tabla III-12) se observa que en todos los casos ha aumentado la proporción de la banda asignada a  $Q_2$  y la relacionada con grupos  $Q_4$ , excepto para el vidrio LV75. En los vidrios lixiviados destaca la presencia de un nuevo hombro o banda a 970-980  $\text{cm}^{-1}$  que puede estar relacionado tanto con grupos  $\text{SiOH}$  como con tetraedros de  $\text{SiO}_4$  con dos oxígenos no puente o  $Q_2$ .

Si se compara el IP y la relación entre  $Q_2/Q_3$  entre los vidrios separados en fases (Tabla III-12) y los vidrios lixiviados (Tabla IV- 12) se observa que tras la lixiviación se produce una

disminución de IP y un aumento de  $Q_2/Q_3$ . Como fue comentado en la sección III.4.4 del capítulo III, la incorporación de cationes alcalinos se relaciona con la ruptura de unidades  $Q_3$ , predominantes en la red vítrea, y la correspondiente formación de unidades  $Q_2$  y  $Q_4$ . Como consecuencia de este proceso, se producía una disminución del IP y un aumento de la relación  $Q_2/Q_3$ . Esto mismo parece que está ocurriendo durante la lixiviación. Como consecuencia del proceso de lixiviación se eliminan fundamentalmente los grupos de borato sódico y queda un vidrio más enriquecido en sílice. Sin embargo esta sílice está más despolimerizada ya que existe una gran cantidad de grupos Si-OH, que puede ser asociada además a la formación de sílice amorfa.

Tabla IV- 12 Deconvolución de las bandas observados por Raman en el intervalo entre 200-1600  $\text{cm}^{-1}$  de los vidrios lixiviados.

Asignación	Posición( $\text{cm}^{-1}$ )	LV75	LV64	LV61	LV50
366-374	$Q_4'$	56.3	40.3	33.2	26.5
467-472	$Q_3'$	23.5	40.0	46.7	30.9
569-573	$Q_2 \&_1'$	0.0	0.8	1.0	1.5
599-605	$Q_0'$	0.0	0.5	1.3	2.0
748-762	$BO_4$	0.0	2.1	2.5	0.0
798-804	$Q_0$	7.7	7.5	6.1	7.2
931-937	$Q_1$	2.3	3.0	3.5	4.0
975-978	$Q_2$	6.3	1.1	1.1	7.0
1064-1080	$Q_3$	3.8	2.0	1.8	13.4
1130-1150	$Q_4$	0.0	2.6	2.8	7.5
IP	Area $Q'/Q$	4.0	5.0	5.4	1.6
	$Q_2/Q_3$	1.7	0.5	0.6	0.5

Finalmente, en cuanto a las bandas principales debidas al  $B_2O_3$  situadas entre 770 y 800  $\text{cm}^{-1}$ , están solapadas con la vibración a 800  $\text{cm}^{-1}$  de las unidades  $Q_0$ . En todo caso, se puede señalar que la banda correspondiente a unidades  $BO_4$  situada a 770  $\text{cm}^{-1}$  ha disminuido notablemente, llegando a su desaparición en los vidrios LV75 y LV50 (Tabla IV- 12). Además, tal y como se ha comentado la banda a 800  $\text{cm}^{-1}$  del espectro se ha considerado que es debida fundamentalmente a las unidades  $Q_0$  y en mucha menor proporción al  $B_2O_3$  (grupos boroxol).

### IV.3. CONCLUSIONES PARCIALES.

Las conclusiones obtenidas en este Capítulo son las siguientes:

1. Durante la lixiviación se extrae fundamentalmente la fase enriquecida en borato sódico. Esta extracción es mayor a medida que aumenta  $R$  ( $Na_2O/B_2O_3$ ), es decir mayor para el

## Lixiviación

vidrio con separación de fases tipo goticular (LV50). Los vidrios obtenidos tras la lixiviación están formados principalmente por  $\text{SiO}_2$  ( $\approx 90\%$ ),  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\approx 10\%$ ) y  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\approx 1\%$ ).

2. En los vidrios con fases interconectadas tras la lixiviación se forman poros con dicha microestructura interconectada (vidrios LV75, LV64 y LV61) mientras que cuando la separación es goticular (vidrio LV50) tras la lixiviación la microestructura es de agregados de partículas.

3. Los vidrios lixiviados obtenidos presentan diferente porosidad dependiente del tipo de separación de fases. Cuando las fases son interconectadas se genera porosidad controlada donde el tamaño y volumen de poro aumentan con la cantidad de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ . Si las fases son goticulares la distribución de poros no es controlada. Así, el vidrio LV75 es micro y mesoporoso ( $<10\text{ nm}$ ), el vidrio LV64 es meso ( $<50\text{ nm}$ ) y macroporoso ( $100\text{ nm}$ ), el vidrio LV61 es fundamentalmente macroporoso presentado una distribución bimodal ( $100$  y  $200\text{ nm}$ ). Por último, el vidrio LV50 presenta una distribución muy ancha que comprende meso ( $40\text{ nm}$ ) y macroporos ( $600\text{ nm}$ ).

4. La superficie específica y el volumen de poro aumentan al aumentar R obteniéndose los valores más altos para LV50.

5. Se observa que las superficies de los vidrios lixiviados no poseen rugosidad (son superficies lisas) a escala de pocos nanómetros, mientras que las distribuciones de poros sí que poseen estructura fractal ordenada.

6. Independientemente del tipo de separación de fases (interconectada o goticular) tras la lixiviación se observa que los vidrios están formados mayoritariamente por un esqueleto de sílice de ciclos de 6 miembros, siendo los ciclos de 4 miembros son los que fundamentalmente extraídos.

7. Durante la lixiviación los grupos que más se extraen son los de tipo borato sódico independientemente del tipo de separación de fases, quedando fundamentalmente los boroxol. Así mismo en todos los vidrios lixiviados se generan grupos  $\text{SiOH}$  sobre la superficie de sílice amorfa. La cantidad de  $\text{SiOH}$  es mayor a medida que aumenta el grado de extracción, es decir para el vidrio LV50.

8. La lixiviación induce una disminución del índice de polimerización dependiendo del tipo de separación de fases. Cuando la separación es interconectada el índice disminuye (4-5.4), pero cuando es goticular prácticamente se mantiene (1.6).

## **V.- IMPREGNACIÓN CON ACETATO DE NIQUEL.**

Una vez lixiviados los vidrios experimentales, LV75, LV64, LV61 y LV50, se procedió a la deposición de una fase metálica sobre su superficie previa a la formación de nanofibras de carbono mediante descomposición catalítica de metano. Se ha escogido como catalizador Ni metálico y para su deposición se ha utilizado  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  según el procedimiento descrito en la sección II.3 del Capítulo II. Además de los vidrios experimentales también se ha realizado la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  de vidrios comerciales porosos de borosilicato tipo *Pyrex*. Tal y como ha quedado establecido en el Capítulo IV el diámetro de poro de los vidrios experimentales se sitúa en la escala nanométrica, mientras que en los vidrios comerciales es de escala micrométrica, por lo que con ambos tamaños de poros permitirá estudiar la formación de nanofibras de carbono en un amplio intervalo de tamaño de poro. El capítulo se divide en dos partes, en la sección V.1 se estudia la impregnación en los vidrios experimentales, mientras que en la sección V.2 se estudian los vidrios comerciales.

### **V.1. VIDRIOS EXPERIMENTALES.**

Los vidrios lixiviados experimentales LV75, LV64, LV61 y LV50 fueron impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  para lograr la posterior formación de nanofibras de carbono por descomposición catalítica de metano. Previamente se probaron otros reactivos como nitrato y sulfato de níquel sin que se observara la incorporación de Ni en los poros del vidrio. La utilización del método de Coenen et al [336,337,338], permitió incorporar  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  por precipitación de una sal de nitrato de níquel, sin embargo también se descartó debido a la precipitación en las paredes del matraz. Finalmente se realizó la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  presentando una buena dispersión de Ni sin precipitación en las paredes del matraz. Además, se apreció a simple vista una mayor intensidad del color verde en el vidrio debido a la presencia de níquel.

Para el vidrio LV50 se estudió la influencia de la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M), mientras que para el resto de los vidrios solamente se estudiaron las concentraciones más alta (0.2 M) y más baja (0.02 M) de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (Tabla V.1).

### Impregnación con Acetato de Níquel

Los nuevos vidrios impregnados se nombran agregando la concentración de la sal de Ni al final, por ejemplo: V75Ni002 para el vidrio LV75 impregnado con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M. En la Tabla V.1 se han recogido los experimentos realizados, el valor del pH final de la disolución y la cantidad de Ni incorporada. La disolución inicial tiene pH neutro y a medida que va progresando la reacción disminuye. Se realizó el análisis químico de carbono de los vidrios impregnados sin que se pudiera apreciar la presencia de carbono en ellos. Estos datos pueden indicar que cuando se produce la incorporación de níquel, éste no se introduce como acetato de níquel si no que reacciona produciendo la formación de ácido acético con la consiguiente disminución del pH. Se observa una relación lineal entre la cantidad de níquel incorporado en el vidrio y el pH de la disolución, de manera que la reacción puede progresar de acuerdo a la reacción siguiente (Reacción V-1):



y mediante el cálculo de un pKa aparente, teniendo en cuenta la reacción de hidrólisis del ácido acético (Reacción V-2) se puede determinar la concentración de Ni a partir del pH.



De acuerdo con el contenido en Ni de los vidrios V75Ni002, V64Ni002 y V61Ni002 y V50Ni002, a estos les correspondería un pKa aparente de 3.95, 4.31, 4.35 y 4.32, respectivamente. Utilizando estos pKa se ha estimado el contenido en Ni del resto de los vidrios y cuyos resultados se recogen en la Tabla V-.1

**Tabla V-. 1. Resumen de los experimentos de impregnación de los vidrios LV75, LV64, LV61 y LV50 con acetato de níquel en concentraciones que varían desde 0.02 a 0.2M, a 90 °C y 48 horas.**

Vidrio	Nombre	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$ (M)	pH	Ni (%)
V75	V75Ni002	0.02	5.03	(0.4)*
	V75Ni02	0.2	5.03	3.6
V64	V64Ni002	0.02	4.90	(1.0)*
	V64Ni02	0.2	4.92	9.5
V61	V6Ni002	0.02	4.84	(1.1)*
	V61Ni02	0.2	4.91	9.9
V50	V50Ni002	0.02	4.84	(0.9)*
	V50Ni004	0.04	4.78	(2.4)*
	V50Ni01	0.1	4.58	(8.3)*
	V50Ni02	0.2	4.59	17.9

\*calculado a partir del pH.

El porcentaje de Ni incorporado en los vidrios está directamente relacionado con el volumen y superficie de meso y macroporos que estos vidrios lixiviados poseen. En la Fig. V- 1 se muestra dicha relación. De hecho, para obtener esta relación hay que considerar todos aquellos mesoporos cuyo tamaño sea superior a 7-10 nm, pues tamaños inferiores no cumplen esta relación.

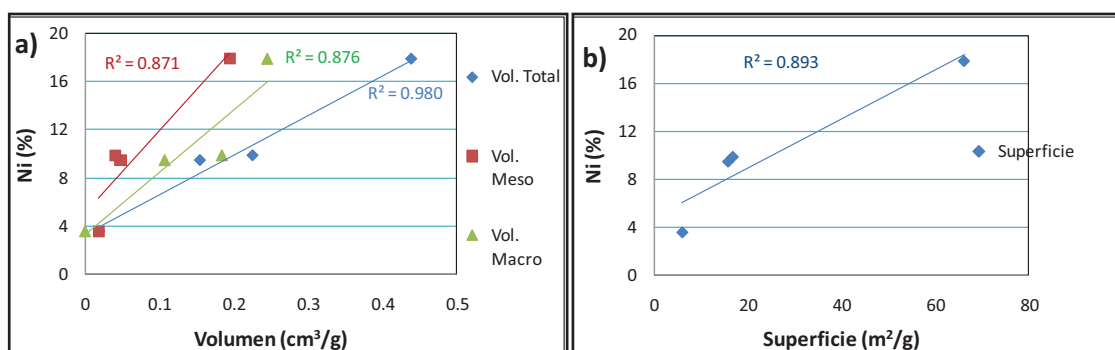


Fig. V- 1 a) Relación entre el volumen y b) la superficie específica medidos por porosimetría de mercurio y el porcentaje de Ni incorporado después de la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M.

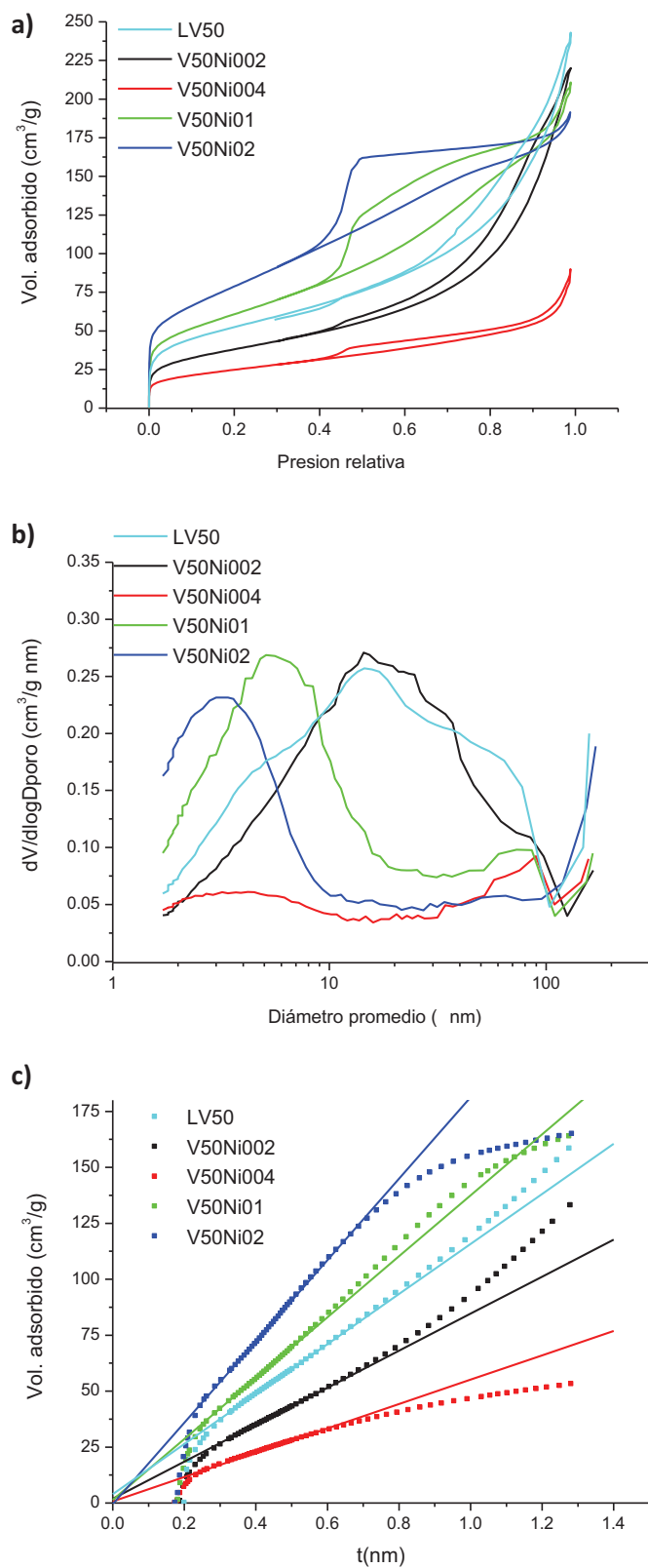
### V.1.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.

#### V.1.1.1. Adsorción de nitrógeno.

##### Impregnación del vidrio experimental LV50 con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2M de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .

Las isothermas de adsorción, distribución de poros y t-plot del vidrio LV50 impregnado con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02, 0.04, 0.1 y 0.2M se muestra en la Fig. V- 2.

Los vidrios impregnados presentan una isoterma tipo IV característica de materiales mesoporosos pero con distintos ciclos de histéresis. Así, si están impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02, 0.04 y 0.1 M presentan un ciclo de histéresis H3 asociado a poros laminares. En el tratamiento con 0.2 M la isoterma es de tipo IV con ciclo de histéresis H2 característico de poros de tipo cuello de botella, además el incremento del volumen adsorbido a presiones altas es indicativo de las presencia de macroporos.



**Fig. V- 2. (a) Isothermas de adsorción de nitrógeno, (b) distribución de poros y (c) t-plot del vidrio LV50 tratado con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02, 0.04, 0.1 y 0.2M.**

La representación de t-plot indica la presencia de microporos en los vidrios V50Ni02, V50Ni01 y V50Ni004 (desviación por debajo de la linealidad), mientras que el vidrio V50Ni002, así como el vidrio inicial LV50, presentan una desviación por encima de la linealidad característica de materiales mesoporosos.

En la Tabla V-. 2 se han recogido los valores de superficie específica, la superficie y volumen de microporos, superficie y volumen de mesoporos calculadas, volumen total de poros y el diámetro promedio de poro, correspondientes al vidrio LV50 impregnado con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02, 0.04, 0.1 y 0.2M.

**Tabla V-. 2 Resumen de adsorción de nitrógeno de la impregnación con diferente concentración de acetato de níquel de LV50.**

Nombre	Superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ )			Volumen( $\text{cm}^3/\text{g}$ )			D. poro (nm)
	Total	Micro	Meso	Total	Micro	Meso	
LV50	185.5	45.0	142.1	0.41	<0.005	0.35	8.8
V50Ni002	134.5	13.5	117.1	0.34	<0.005	0.31	10.1
V50Ni004	87.3	33.4	53.9	0.14	0.03	0.11	6.4
V50Ni01	218.4	44.4	174.0	0.33	<0.005	0.27	6.0
V50Ni02	286.1	90.2	191.3	0.30	0.08	0.22	4.1

A partir de los datos de Tabla V-. 2 se observa una disminución de la superficie específica total con respecto del vidrio LV50 al impregnar con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 y 0.04 M, mientras que la impregnación con 0.1 y 0.2M da lugar a un aumento de la superficie específica total. Se observa también que a partir de 0.04M aumenta el contenido en microporos.

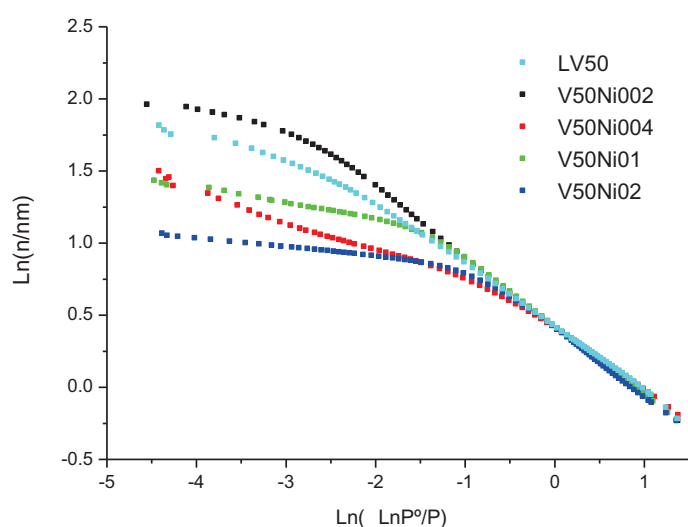
El volumen total observado en todas las impregnaciones es menor que el del LV50, con una tendencia decreciente a medida que aumenta la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , excepto en el vidrio V50Ni004 que presenta unos valores de volumen adsorbido mucho menores que el resto de los vidrios impregnados. El diámetro promedio de poro no es muy representativo de las distribuciones de poros y, en especial, en las más anchas (muestras LV50, V50Ni002 y V50Ni004), sin embargo pone de manifiesto el desplazamiento de la distribución hacia tamaños más pequeños lo que debe indicar bien sea la formación de microporos o bien que los mesoporos están disminuyendo de tamaño por adsorción del compuesto de Ni en sus paredes.

La variación observada en el volumen y superficie específica de los vidrios impregnados en función de la concentración de acetato de níquel pueden ser explicadas como consecuencia del llenado de los poros por incorporación del compuesto de níquel. Así, los poros, ya sean macro como meso, se van llenando poco a poco en función de la concentración



de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . El llenado de los poros llega a reducir el la entrada al poro dando lugar a la formación de poros tipo cuello de botella, resultado que se puede comprobar en las isothermas de los vidrios V50Ni004, V50Ni01 y V50Ni02. El tamaño de estos poros tipo cuello de botella llega a ser tal que alcanza el tamaño próximo o igual al de microporos, de ahí la desviación hacia abajo observada en la representación t-plot.

Por último fue evaluada la presencia de geometría fractal a partir de los datos obtenidos de las isothermas de adsorción. En la Fig. V- 3 se ha realizado la representación  $\ln(N/N_m)$  vs  $\ln(\ln(P_0/P))$  y a partir de las pendientes de las regiones lineales se ha calculado  $D_s$  así como el intervalo de monocapas en dónde se cumple dicha linealidad. Según estos datos , que están recogido en la Tabla V-. 3, los valores de  $D_s$  indican que en la región de pocas monocapas la superficie del vidrio es lisa y no varía con la cantidad del compuesto de Ni adsorbido, mientras que en la región de varias monocapas en dónde tiene influencia la porosidad (condensación capilar) la constante fractal aumenta con el contenido en Ni. Esto indica que bien sea el compuesto de Ni adsorbido o bien el tipo de porosidad que queda al final de su adsorción es de dimensiones fractales.



**Fig. V- 3 Representación  $\ln(V/V_m)$  vs  $\ln(\ln P^\circ/P)$  del vidrio LV50 impregnado con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .**

**Tabla V-. 3. Cálculo de la dimensión fractal  $D_s$  según Pfeifer y Jaroniec de acuerdo a la representación  $\ln(V/V_m)$  vs  $\ln(\ln P^\circ/P)$  del vidrio LV50 impregnado a diferente concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .**

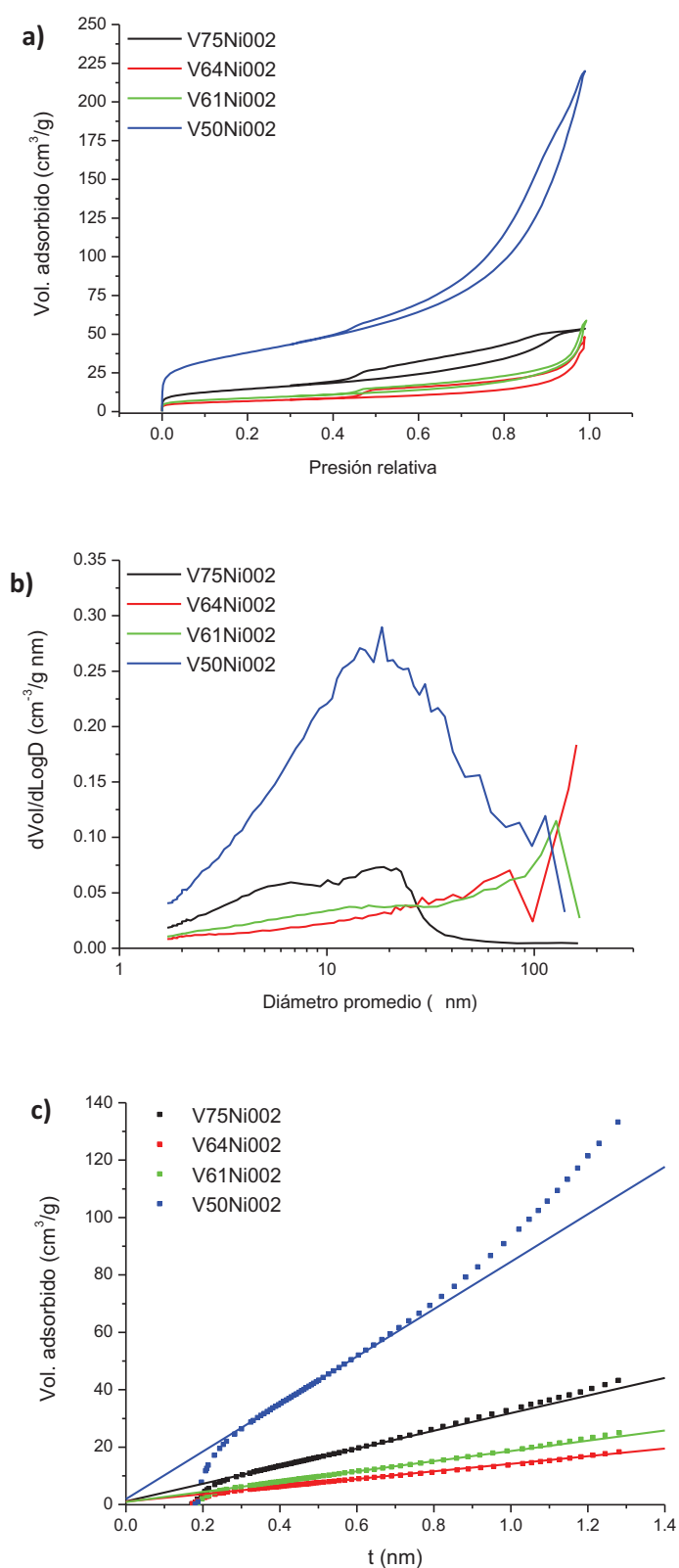
Nombre	Van der Waals					Condensación capilar				
	$P/P_0$	$N/N_{mi}$	$N/N_{mf}$	$1/m$	$D_s$	$P/P_0$	$N/N_{mi}$	$N/N_{mf}$	$1/m$	$D_s$
LV50	0.08-0.87	1.0	3.5	0.43	1.71	0.93-0.97	4.4	5.4	0.23	2.77
V50Ni002	0.07-0.81	1.0	3.1	0.43	1.61	0.94-0.97	5.4	6.9	0.14	2.86
V50Ni004	0.03-0.50	0.9	1.7	0.43	1.73	0.80-0.94	2.1	3.1	0.17	2.83
V50Ni01	0.10-0.63	0.7	2.5	0.48	1.57	0.84-0.98	3.4	4.1	0.12	2.88
V50Ni02	0.02-0.65	0.8	2.1	0.48	1.56	0.80-0.97	2.4	2.9	0.07	2.93

Impregnación de los vidrios experimentales lixiviados con 0.02 y 0.2M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .

En la Fig. V- 4 se han representado las isothermas de adsorción, distribución de poros y t-plot de los vidrios experimentales impregnados con 0.02M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . Todos los vidrios presentan una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [327]. Los vidrios V64Ni002, V61Ni002 y V50Ni002 presentan bucles de histéresis tipo H3, y el vidrio V75Ni002 tipo H1, todos ellos similares a los de los vidrios antes de su impregnación (Fig. IV-4, del capítulo IV). Sin embargo se aprecia un aumento del área encerrada por el bucle de histéresis después de la impregnación, lo que indicaría que la poca adsorción del compuesto de Ni modifica muy poco las distribuciones de poros de estos vidrios pero produce un aumento de la cantidad de poros de mayor tamaño en todos los casos. Este resultado se puede comprobar en las distribuciones de poros correspondientes (y su comparación con las de los vidrios lixiviados, (Fig. IV-4, del capítulo IV), observándose ahora en estas cómo disminuyen los poros más pequeños y aumentan los mesoporos más grandes. Esta disminución de los poros más pequeños, posiblemente microporos, se puede corroborar por la desviación hacia arriba de la representación t-plot (Fig. V-4 c)).

Por otro lado, cuando los vidrios son impregnados con 0.2 M, Fig. V- 5, las isothermas también presentan una isoterma tipo IV pero con un bucle de histéresis H2 asociado con la formación de poros de tipo cuello de botella, mientras que en los vidrios lixiviados no existía este tipo de poros (Fig. IV-4, del capítulo IV). Este resultado indica de nuevo que los poros se van rellenando poco a poco con el compuesto de Ni llegando a disminuir la entrada a los poros y formar así los cuellos de botella observados.

Este efecto del llenado de los poros se comprueba en las distribuciones correspondientes (Fig. V- 5(b)). Así, si se compara con las distribuciones de los vidrios lixiviados (Fig. IV-4, del capítulo IV), se puede comprobar cómo los poros de mayor tamaño van desapareciendo y aumentando los de menor tamaño hasta llegar a la formación de microporos. La formación de estos microporos se puede corroborar con las representaciones t-plot (Fig. V- 5(c)) en las que, en todos los casos, existe una desviación cóncava.



**Fig. V- 4(a) Isothermas de adsorción de nitrógeno,(b) distribución de poros y (c) t-plot de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 0.02 \text{ M}$ .**

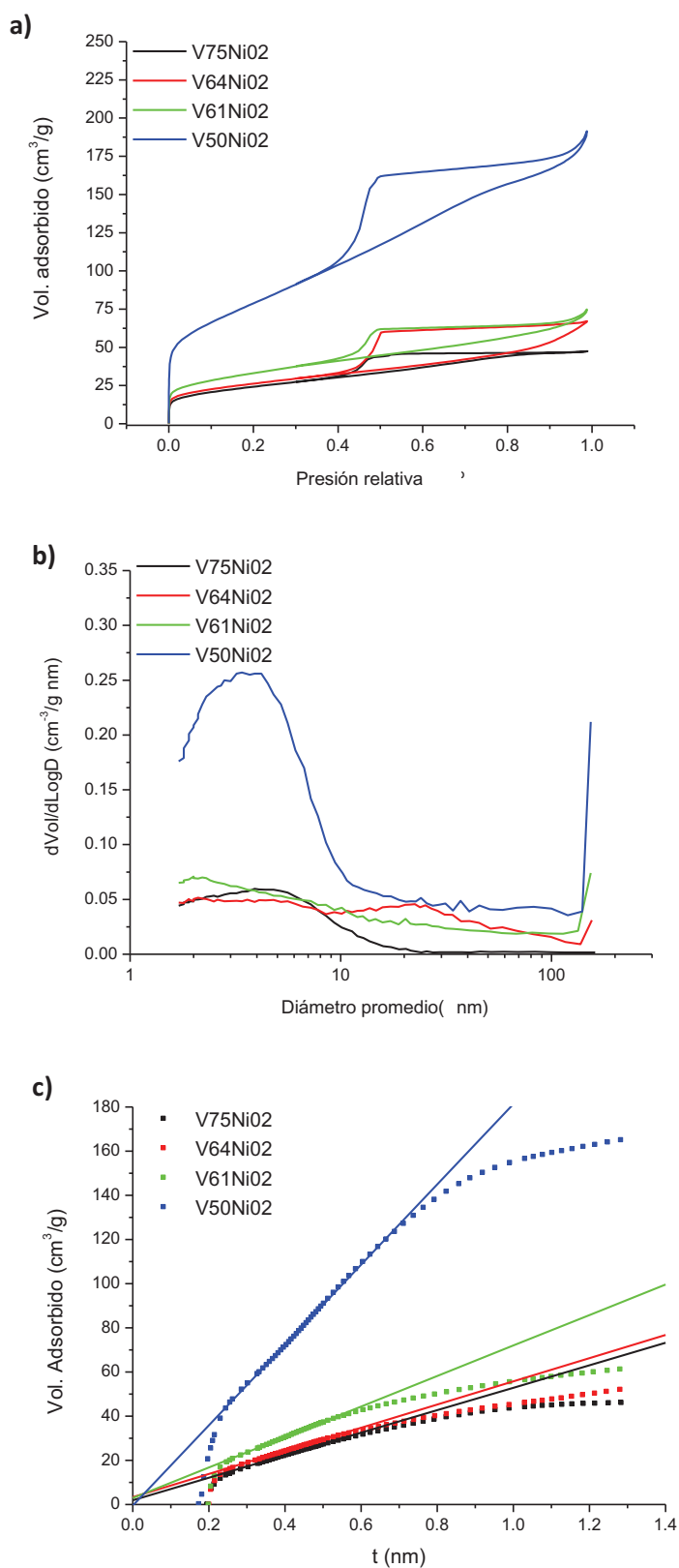


Fig. V- 5. (a) Isothermas de adsorción de nitrógeno,(b) distribución de poros y (c) t-plot de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M.

Los valores de superficie específica total y de meso y microporos, volúmenes de microporos y mesoporos, y el diámetro promedio de poro, de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 y 0.02 M se han recogido en la Tabla V-. 4. Los valores de superficie específica y volumen total de poros tanto de los vidrios lixiviados como de los impregnados se han comparado en la Fig. V- 6.

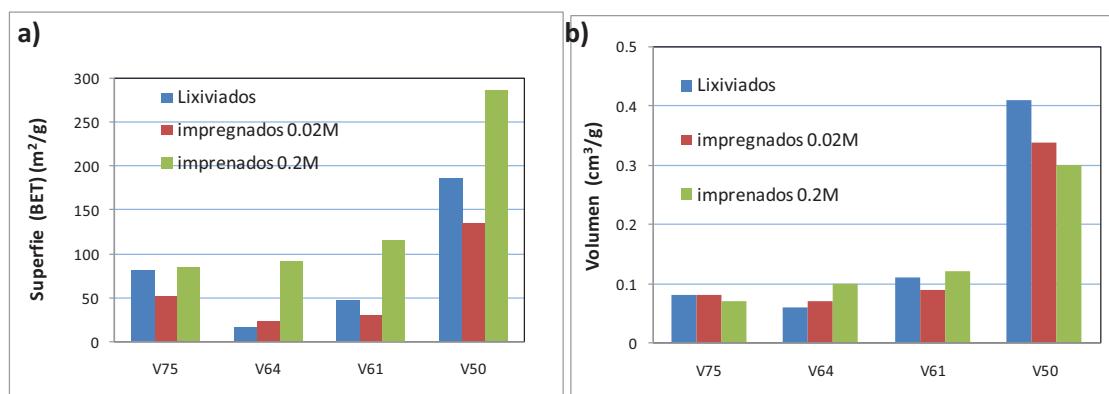
En general, se puede decir que la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M ha generado una mayor superficie específica, menor volumen y un diámetro de poro promedio más pequeño que la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M.

La impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M ha generado ligera disminución de la superficie específica y de mesoporos con respecto de los vidrios lixiviados. En cuanto a la variación del volumen total y de mesoporos, los valores son muy similares o ligeramente inferiores como es el caso del vidrio V50Ni002.

**Tabla V-. 4 Resumen de adsorción de nitrógeno de impregnación de vidrios según su composición.**

<b>Nombre</b>	<b>Superficie(m<sup>2</sup>/g)</b>			<b>Volumen(cm<sup>3</sup>/g)</b>			<b>D.poro (nm)</b>
	<b>Total</b>	<b>Micro</b>	<b>Meso</b>	<b>Total</b>	<b>Micro</b>	<b>Meso</b>	
<b>V75Ni002</b>	51.1	7.3	39.4	0.08	<0.005	0.07	6.5
<b>V64Ni002</b>	23.5	3.2	17.2	0.07	<0.005	0.07	12.8
<b>V61Ni002</b>	30.0	13.0	23.0	0.09	<0.005	0.08	12.0
<b>V50Ni002</b>	134.5	8.8	117.1	0.34	<0.005	0.31	10.1
<b>V75Ni02</b>	84.8	33.3	44.9	0.07	0.02	0.04	3.4
<b>V64Ni02</b>	91.2	34.7	46.4	0.10	0.03	0.07	4.6
<b>V61Ni02</b>	116	50.8	56.1	0.12	0.04	0.07	4.0
<b>V50Ni02</b>	286.1	90.2	191.3	0.30	0.08	0.22	4.1

Con respecto de los vidrios lixiviados, la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M ha producido un aumento de la superficie específica total, así como de la superficie de microporos y de mesoporos en los vidrios LV64, LV61 y LV50, mientras que en el vidrio LV75 los valores son muy similares (Tabla IV-5 del capítulo IV). En cuanto a los volúmenes de poro se aprecia el aumento del volumen de micro y la disminución del volumen de meso, para todos los vidrios excepto para el vidrio LV75. Esto es debido a la disminución del tamaño de poro incluso con la formación de microporos, en el caso del vidrio LV75 ya tenía microporos y por lo tanto estos efectos no se observan.



**Fig. V- 6. Comparación de (a) la superficie específica y (b) volumen de poros total de los vidrios lixiviados e impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 y 0.02 M.**

Como fue comentado anteriormente, la porosidad de los vidrios impregnados depende de la cantidad de níquel depositada y de la porosidad inicial del vidrio. Los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M presentaron un porcentaje elevado de níquel por lo que las características texturales estarán determinadas por la variación de la porosidad inicial provocada por la presencia del compuesto de níquel en la superficie. Se puede comprobar cómo la deposición del compuesto de Ni modifica el tipo o, mejor dicho, la forma de los poros predominando ahora los de tipo cuello de botella. Por otro lado, se observa un comportamiento anómalo del volumen total de poros en los vidrios V64Ni02 y V61Ni02 el cual aumenta con respecto a los vidrios LV64 y LV61 (Fig. V- 6). Este resultado es originado, como se verá más tarde (porosimetría de mercurio), porque el compuesto de Ni depositado en los macroporos produce una reducción del tamaño de éstos haciéndoles ahora del tipo de mesoporos (<50 nm) y, por ello, la técnica de adsorción de  $\text{N}_2$  que en los vidrios lixiviados no ocurría condensación capilar (por ser macroporos) ahora sí que ocurre (por ser mesoporos) y por ello el volumen ahora se detecta (aumentando respecto a los vidrios lixiviados) (Fig. V- 6 b)). En resumen, los macroporos se cierran parcialmente adquiriendo tamaños de mesoporos y son detectados mediante adsorción de nitrógeno. Esta explicación es también corroborada por el aumento de los valores de la superficie específica de los mesoporos respecto a los vidrios lixiviados. Además, los mesoporos también se recubren con el compuesto de Ni y éstos se convierten en microporos, los cuales poseen mucha mayor superficie específica que cuando eran mesoporos (Fig. V- 6 a)).

Con respecto a la impregnación del vidrio V75Ni02 la ligera disminución del volumen total y del de mesoporos sin variación en la superficie específica (Fig. V- 6), la explicación dada

está de acuerdo con la poca incorporación/adsorción o deposición del compuesto de Ni en este vidrio.

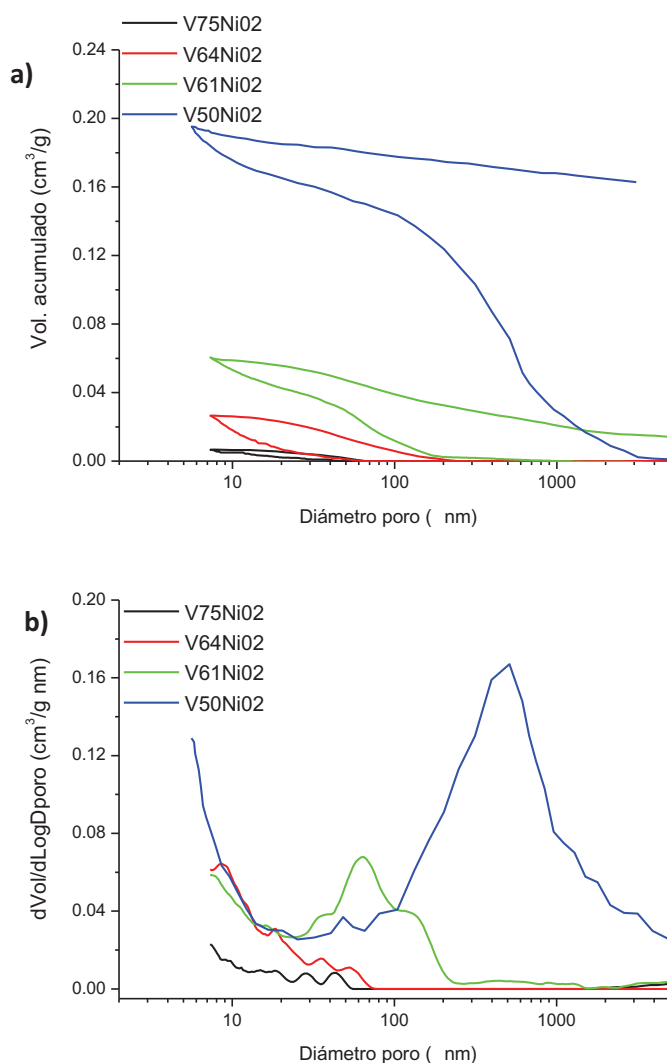
### **V.1.2.1. Porosimetría de mercurio.**

La variación de la porosidad debida a la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M fue también estudiada mediante porosimetría de mercurio. De acuerdo al análisis realizado mediante adsorción de nitrógeno, la incorporación de Ni con este tratamiento ha afectado a la porosidad en el intervalo de micro, meso y macroporos. Sin embargo, en el caso de la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M los vidrios no se han modificado sustancialmente salvo por un ligero aumento de tamaño de poro debida a la baja incorporación de Ni, por lo que no se han llevado a cabo estas medidas. Las curvas de intrusión-extrusión de mercurio y la distribución de poros han sido representadas en la Fig. V- 7.

El vidrio V75Ni02 al igual que el vidrio LV75 (Fig. IV-3, del capítulo IV) no presenta macroporos. En el resto de los vidrios, se observa una disminución del volumen total de intrusión y también un cambio en la forma del ciclo de histéresis de las isothermas con respecto de los vidrios lixiviados (Fig.IV-3, del capítulo IV). Por otro lado, para estos vidrios, V64Ni02, V61Ni02 y V50Ni02, el volumen de mercurio en la intrusión ha disminuido drásticamente (Tabla IV-2, del capítulo IV). Los ciclos de histéresis que se observan son de clase 2 según los modelos propuestos por Day et al [325] para los vidrios V64Ni02 y V61Ni02, que indican una distribución de poros ancha. En el vidrio V50Ni02 se observa un ciclo de histéresis tipo 3, en estos sistemas el proceso de extrusión casi horizontal es indicativo de una estructura de poros compleja.

La distribución de tamaño de poro refleja también las notables diferencias observadas entre las curvas de intrusión-extrusión de los vidrios impregnados y lixiviados (Fig.IV-3, del capítulo IV). El vidrio V75Ni02 no presenta prácticamente poros <50 nm tal y como ocurría en el vidrio LV75, además se observa un ligero aumento para diámetro < 10 nm que coincide con los observado mediante adsorción de nitrógeno (Fig. V- 4). En el vidrio V64Ni02 se observa una disminución del tamaño de poro con respecto del vidrio lixiviado (Fig.IV-3, del capítulo IV) desapareciendo los poros de mayor tamaño (100 nm) y presentando una distribución que crece de manera progresiva al disminuir el tamaño de poro por debajo de 70 nm. En el vidrio V61Ni02 se observa un máximo en la distribución de poros centrado en 70nm y dos hombros a 120 y 35 nm, a menores diámetros de volumen que vuelve a crecer lo que indica la presencia de poros por debajo de 10 nm. Comparado con la distribución de poros el vidrio

LV61 (Fig.IV-3, del capítulo IV) se observa un desplazamiento del máximo a menores diámetros de poro y un aumento de los de poros menores de 10 nm. En el vidrio V50NiO<sub>2</sub>, se observa un máximo muy ancho centrado a 600 nm similar aunque de menor tamaño que el observado en LV50 (Fig.IV-3, del capítulo IV), sin embargo los poros centrados a 40 nm que también presentaba éste han desaparecido prácticamente y en su lugar aparecen poros por debajo de 10 nm.



**Fig. V- 7. Curva de intrusión-extrusión y distribución de tamaño de poros observada por porosimetría de mercurio de los vidrios experimentales impregnados con acetato de níquel 0.2M.**

En la Tabla V-. 5, se han recogido los valores de volumen de intrusión, volumen de macroporos (> 50 nm.) y de mesoporos (de 2 a 50 nm), la densidad geométrica o bulk y aparente o esquelética, el porcentaje de porosidad, la superficie y finalmente el diámetro de poro. El volumen total de la intrusión, de macro y mesoporos en todos los casos disminuye sobre todo el asociado a los macroporos cuando se los compara con los observados en los

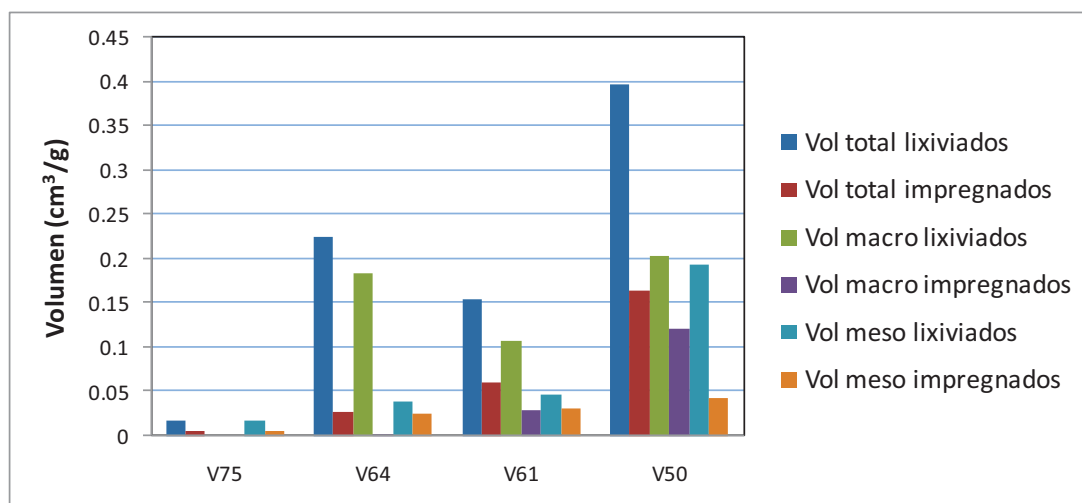


vidrios lixiviados (Fig. V- 8). También disminuye la superficie y el diámetro en todos los casos, (Tabla IV-2, del capítulo IV).

Todos estos resultados están de acuerdo con lo comentado anteriormente sobre las distribuciones de poros determinadas mediante adsorción de  $N_2$  (Tabla V-. 4 y Fig. V- 5), corroborando que, cuando los vidrios se impregnan con una concentración de 0.2 M de acetato de Ni, el compuesto de Ni se deposita en los poros y los va cerrando disminuyendo el tamaño de estos.

**Tabla V-. 5. Resumen de porosimetría de mercurio de la impregnación con acetato de níquel 0.2M.**

Nombre	Volumen( $cm^3/g$ )			Superficie ( $m^2/g$ )	Diámetro (nm)	D.Geométrica ( $g/cm^3$ )	D.Aparente ( $g/cm^3$ )
	Total	Macro	Meso				
V75Ni02	0.01	<0.005	0.01	2.0	<10	1.00	1.87
V64Ni02	0.03	<0.005	0.03	8.4	<70	1.02	1.95
V61Ni02	0.06	0.03	0.03	9.8	35,70,120	0.89	1.95
V50Ni02	0.20	0.15	0.04	19.0	<10, 600	1.08	1.53



**Fig. V- 8. Variación de volumen de poro antes y después de la impregnación con  $Ni(AcO)_2$  0.2 M, en los vidrios V75, V64, V61 y V50.**

Los valores de densidad aparente calculados muestran una disminución en los vidrios V64Ni02 y V61Ni02 con respecto de los vidrios lixiviados y un aumento en los vidrios V50Ni02 y V75Ni02, (Tabla IV-2, del capítulo IV). En teoría después de la incorporación de níquel debería observarse un aumento de la densidad aparente, sin embargo en los vidrios V64Ni02 y V61Ni02 el llenado de los macroporos ha generado mesoporos de un diámetro que no son observables por porosimetría de mercurio pero si por adsorción de nitrógeno. En el vidrio

V50Ni02 aunque se hayan formado nuevos mesoporos debido a la ocupación de macroporos, el volumen adsorbido total observado por adsorción de nitrógeno ha disminuido y por tanto, la densidad aparente se ha incrementado. Finalmente, en el vidrio V75Ni02 debido a la disminución de volumen observada por adsorción de nitrógeno también es consecuente el incremento de la densidad aparente.

La densidad aparente de los vidrios impregnados se puede recalcular teniendo en cuenta el volumen adsorbido por adsorción de nitrógeno (Tabla V-. 6).

**Tabla V-. 6. Recálculo de la densidad aparente con la suma de volumen de macroporos de porosimetría de mercurio y del volumen total de poros de adsorción de nitrógeno.**

<b>Nombre</b>	<b>D.Aparente Porosimetria Hg</b>	<b>V. aparente</b>	<b>V.total Adsorción N<sub>2</sub></b>	<b>Volumen 5 a 100nm Porosimetria Hg</b>	<b>V.aparente Recalculado (esqueleto)</b>	<b>D.Aparente Recalculada (esqueleto)</b>	<b>*Densidad Calculada:</b>
	<b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>(cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>(g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>V75Ni02</b>	1.87	0.536	0.073	0.007	0.469	2.13	2.10
<b>V64Ni02</b>	1.95	0.513	0.104	0.026	0.436	2.29	2.26
<b>V61Ni02</b>	1.95	0.513	0.116	0.048	0.446	2.24	2.24
<b>V50Ni02</b>	1.53	0.652	0.296	0.052	0.407	2.45	2.40
<b>LV75</b>	1.80	0.556	0.084	0.018	0.490	2.04	
<b>LV64</b>	2.05	0.488	0.056	0.047	0.479	2.09	
<b>LV61</b>	2.14	0.467	0.108	0.124	0.483	2.07	
<b>LV50</b>	1.57	0.637	0.406	0.254	0.485	2.06	

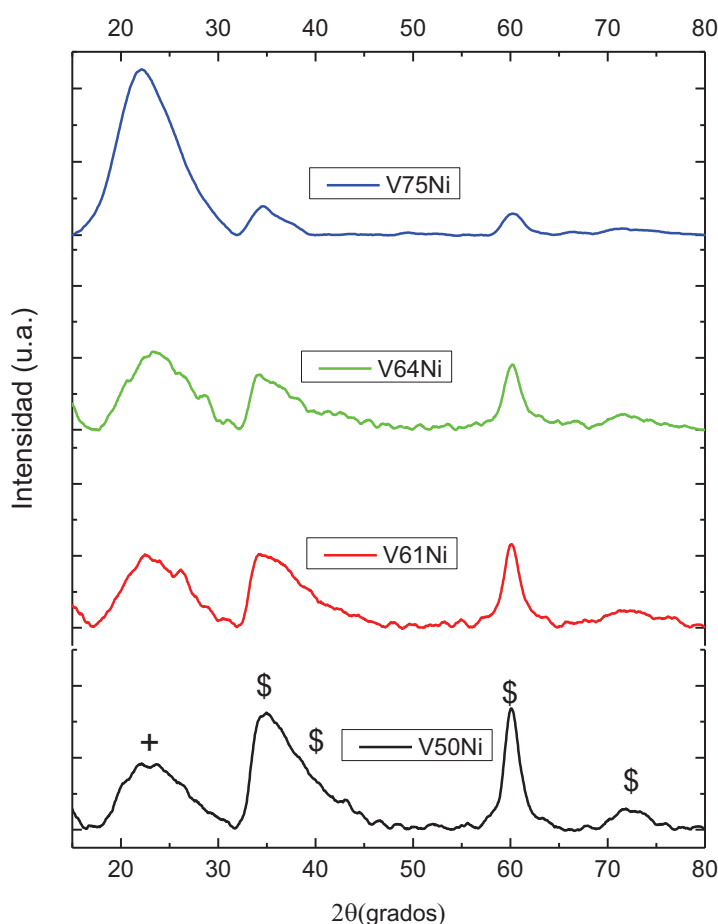
\* regla mezclas; densidad Ni(OH)<sub>2</sub>, 4.1 g/cm<sup>3</sup> y densidad aparente recalculada vidrio lixiviado.

El volumen aparente recalculado del esqueleto del vidrio, es el volumen aparente calculado por porosimetría de mercurio menos el volumen de los poros de menor tamaño no accesibles a la intrusión de mercurio. Este último volumen se calcula como el volumen total de adsorción de nitrógeno menos el volumen de intrusión de mercurio utilizado hasta el límite superior de adsorción de diámetro de poro (de 5 a 100 nm en porosimetria mercurio). Si se comparan ahora los nuevos valores de densidad aparente para los vidrios lixiviados e impregnados se observa un aumento de la densidad después de la impregnación y una correlación lineal entre el porcentaje de níquel y la densidad aparente recalculada. Además, si se utiliza la regla de las mezclas para calcular el valor teórico de la densidad de los vidrios impregnados con el supuesto de una especie de Ni tipo Ni(OH)<sub>2</sub> de densidad 4.1 g/cm<sup>3</sup> y la densidad del vidrio lixiviado, los resultados obtenidos son muy similares a la de la densidad aparente recalculada tal y como puede apreciarse a partir de los valores que se recogen en la Tabla V-.1.

### **V.1.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA.**

#### **V.1.3.1. Difracción de Rayos X.**

Los vidrios impregnados con acetato de níquel 0.2M fueron estudiados mediante difracción de rayos X. El resto de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M no fueron estudiados por esta técnica debido a la baja concentración de níquel. En la Fig. V- 9 se han representado los difractogramas de cada uno de los vidrios. Se puede observar una banda difusa y muy ancha situada a  $22-23^\circ$ , y 3 picos situados a  $34-40^\circ$ ,  $60^\circ$  y  $72^\circ$  de  $2\theta$ .



**Fig. V- 9** Difractogramas de los vidrios impregnados con acetato de níquel 0.2M. Picos correspondientes a: +  $\text{SiO}_2$  y a \$  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

La banda difusa se debe al vidrio de silicato [338], mientras que los otros 3 picos deben ser debidos a la presencia del níquel depositado, ya que la intensidad de las señales aumenta de la misma manera que lo hace el contenido de níquel en los vidrios (Tabla V-.1). La posición de estos tres pico no concuerda con las observadas en  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}$  metálico [338,339]. En el caso de  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  presenta los picos observados pero también otros bastante intensos a  $52^\circ$

y 62°, además las intensidades relativas también son diferentes con el pico de más intensidad a 38° [340]. Por otro lado, los difractogramas son muy similares a los publicados [338,341] sobre catalizadores de níquel soportados en una matriz silíceo, a partir de una deposición-precipitación homogénea de una disolución acuosa de nitrato de níquel con urea que se corresponden con hidrosilicatos de níquel.

En la Tabla V-7 se han recogido las posiciones ( $X_c$ ) y distancias entre planos ( $d_{xc}$ ) asignadas y se han comparado con las encontradas en las referencias comentadas anteriormente [338]. Las distancias entre planos de los vidrios impregnados presentan una gran similitud con la muestra denominada EuroNi1 que es el catalizador preparado por Coenen [338]. En este trabajo, se determinó que el catalizador EuroNi1 se corresponde fundamentalmente con un hidrosilicato de níquel tipo antigorita ( $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ ) (SiONia) mal cristalizado, aunque no se pudo descartar la presencia de montmorillonita ( $Ni_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ ) (SiONim).

**Tabla V- 7 Resumen de los datos obtenidos de los difractogramas de los vidrios impregnados con  $Ni(AcO)_2$  y compuestos de referencia utilizados para la interpretación de los resultados.**

Picos	Vidrios				Referencias*.		
	V75Ni02	V64Ni02	V61Ni02	V50Ni02	EuroNi1	SiONia	SiONim
$x_{c1}$ (°)	22.15	23.24	22.53	22.26			
$dx_{c1}$ (Å)	4.01	3.82	3.94	3.94	4.04	4.57	4.53
$x_{c2}$ (°)	34.57	34.10	34.04	34.27			
$dx_{c2}$ (Å)	2.59	2.63	2.63	2.61	2.64	2.65	2.64
$x_{c2b}$ (°)	36.88	35.97	36.05	36.18			
$dx_{c2b}$ (Å)	2.43	2.49	2.49	2.48	2.56	2.50	2.52
$x_{c2c}$ (°)		41.04	39.80	39.80			
$dx_{c2c}$ (Å)		2.20	2.26	2.26	-	2.15	2.28
$x_{c3}$ (°)	60.24	60.24	60.10	60.10			
$dx_{c3}$ (Å)	1.53	1.53	1.54	1.54	1.54	1.53	1.52
$x_{c4}$ (°)	72.42	72.27	72.42	72.41			
$dx_{c4}$ (Å)	1.30	1.31	1.30	1.30	1.31	1.31	1.34
Tamaño Cristalito (nm)	2.7	3.1	3.4	3.9	(2.09)**		

\*EuroNi1, catalizador de Ni precipitado en  $SiO_2$ ; SiONia silicato de níquel tipo antigorita; SiONim silicato de níquel tipo montmorillonita[338].

\*\*El catalizador fue reducido y reoxidado, se midió como NiO[338].

Finalmente se ha utilizado la ecuación de Scherrer (ecuación II.1, del capítulo II) para estimar el tamaño de cristalito del hidrosilicato de níquel observado. Se observa un ligero aumento del tamaño a medida que se incrementa el contenido en níquel en los vidrios lo que concuerda con los resultados descritos en otros trabajos [342]. El tamaño de cristalito

calculado es ligeramente superior al observado en el trabajo de Coenen [338] y son bastante menores a los observados en otros trabajos que utilizaban el método de impregnación por vía húmeda en vidrios porosos de tamaño de poro controlado [343] o utilizando el método sol-gel [344].

### **V.1.3.2. Espectroscopia infrarroja de transmisión de transformada de Fourier.**

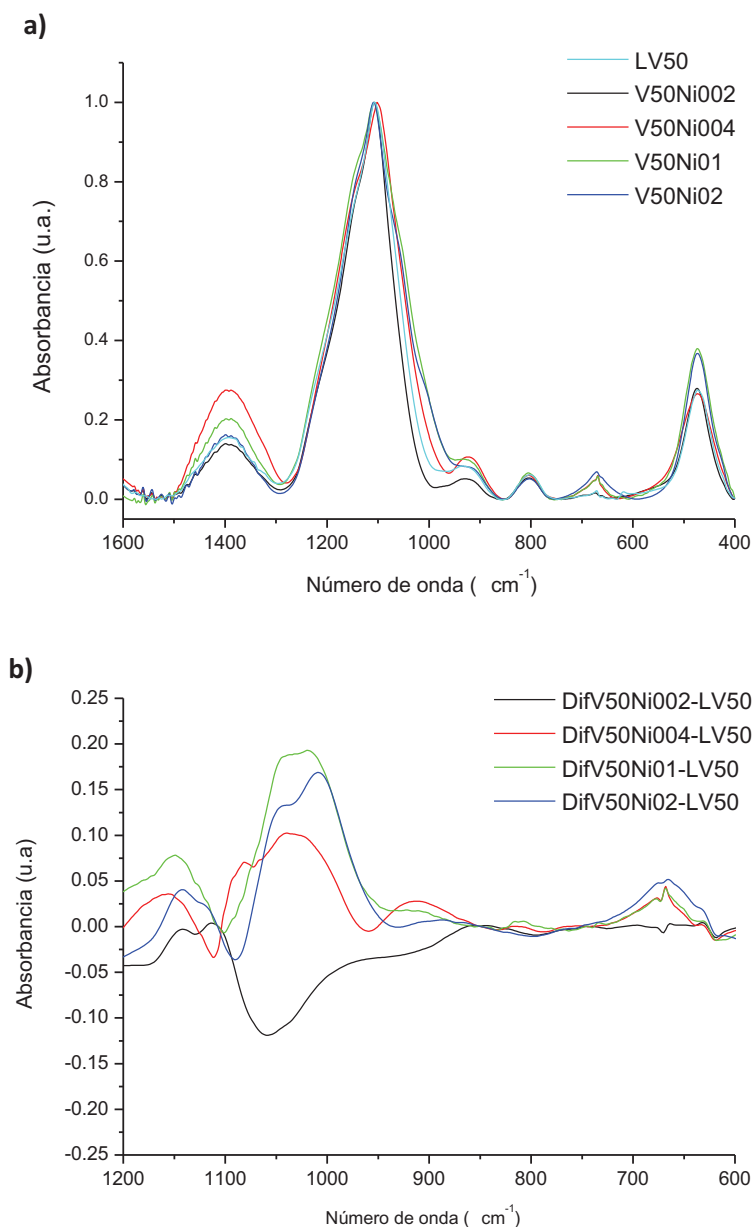
En el siguiente epígrafe se continúa con la caracterización de la estructura de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  mediante FT-IR. Primero se estudia la variación de la estructura del vidrio LV50 con la impregnación de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  a diferentes concentraciones, 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M. Posteriormente, se estudiará la impregnación de los vidrios LV75, LV64 y LV61 de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  a 0.02 y 0.2 M.

#### Impregnación del vidrio experimental LV50 con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .

Los espectros del vidrio LV50 y de las impregnaciones realizadas con diferentes concentraciones de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  se han representado en la Fig. V- 10 a). En los vidrios impregnados se observan las bandas que aparecían en el vidrio LV50 y además a medida que se incrementa el contenido en Ni aparecen dos nuevos hombros a 1010 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  relacionados con la presencia del hidrosilicato de níquel depositado. Desde el punto de vista cualitativo también se observan algunas diferencias entre los tratamientos de menor y mayor concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  como el desplazamiento del hombro de 1150 a 1145  $\text{cm}^{-1}$  y el aumento relativo de su altura, así como los de las situadas a 670 y 473  $\text{cm}^{-1}$  y el de la banda BO a 1400  $\text{cm}^{-1}$  en el vidrio V50Ni004.

Los hombros a 1010 y 1050  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con la formación de Ni incorporado sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2$  en forma de hidróxido, o hidrosilicato de estructura tipo antigorita o montmorillonita tal como han sido descrito en la bibliografía [340,345]. Además, en los espectros no se han observado las bandas asociadas a grupos  $\text{COO}^-$  y  $\text{CH}_3$  debidas a una posible presencia de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  [339]. En el trabajo de Decarreau et al [345], se utilizó la técnica de espectros diferencia para distinguir entre estructuras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , y los hidrosilicatos  $\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  tipo montmorillonita y  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  tipo antigorita cuando sintetizaron catalizadores de Ni soportados en  $\text{SiO}_2$ . Por un lado, los hidrosilicatos pueden diferenciarse de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  debido a la presencia de la señal de tensión  $\text{SiONi}$  a 1050-1000  $\text{cm}^{-1}$  que no se observa en el hidróxido. Por otro lado, el hidrosilicato  $\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  tipo montmorillonita presenta

una sola señal centrada en  $1030\text{ cm}^{-1}$  y un doblete a  $710$  y  $670\text{ cm}^{-1}$  [346] aunque a veces sólo se ve una sola banda, mientras  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  tipo antigorita presenta un doblete a  $1050$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  y un sola señal a  $670\text{ cm}^{-1}$  [345].



**Fig. V- 10. a) Representación de los espectros de FT-IR del vidrio LV50 impregnado a varias concentraciones de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , y b) los espectros diferencia.**

El método de los espectros diferencia descrito por Decarreau et al [345] se ha utilizado para distinguir entre los dos posibles tipos de hidrosilicato de Ni depositados sobre el vidrio (Fig. V- 10 b)). En el vidrio V50Ni002 no se observan las señales relacionados con la deposición de Ni lo que concuerda con la baja concentración estimada a partir de su pH (Tabla V-.1)

En el vidrio V50Ni004 se observa una banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$  y también a  $670\text{ cm}^{-1}$  que son indicativas de la presencia de  $\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  tipo montmorillonita mal cristalizada. Mientras en los vidrios V50Ni01 y V50Ni02 se observa una banda con dos máximos a 1012-1008 y  $1045\text{ cm}^{-1}$  y otra a  $669\text{ cm}^{-1}$  las cuales son asignadas a  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  tipo antigorita. La diferencia en las fases de hidrosilicato observadas entre los vidrios pueden ser relacionadas a la diferencia entre el cociente Si/Ni en las impregnaciones realizadas. En los trabajos de Decarreau et al [345], cuando utiliza el método de deposición-precipitación, la formación de  $\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  tipo montmorillonita estaba favorecida si el contenido en disolución de nitrato de níquel era bajo, por otro lado, aumentar la concentración se favorecía la formación de  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  tipo antigorita. Esta situación es análoga a la impregnación con acetato de níquel de esta memoria.

Por último, se realizó la deconvolución de los espectros en el rango espectral comprendido entre  $600\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados se recogen en la Tabla V-. 8. Las asignaciones de las bandas se realizaron de acuerdo a la utilizada en el vidrio LV50, incorporando las bandas SiONi determinadas a partir de los espectros diferencia. Además, la banda a  $670\text{ cm}^{-1}$  fue deconvolucionada como una sola banda ya que no pueden diferenciarse las contribuciones debidas a vibraciones de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y de  $\delta\text{SiONi}+\delta\text{OH}$  de los vidrios. En el caso del vidrio V50Ni002 esta banda se considera que es similar a la del vidrio LV50, ya que no se observan bandas relacionadas con la deposición de Ni en los espectros diferencia, por lo tanto se considera que es debida únicamente a  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Por otro lado, cuando la concentración de níquel es mayor, es decir para V50Ni004, V50Ni01 y V50Ni02, no se puede diferenciar y es debida a estas dos bandas (Tabla V-. 8). Por otro lado, las bandas de tensión SiONi se han calculado a partir de los espectros diferencia y han sido usadas en la deconvolución de los correspondientes espectros.

Desde el punto de vista de la deconvolución podemos diferenciar, entre el vidrio V50Ni002 con las mismas bandas que el vidrio LV50 y el resto de ellos en los que se observan las bandas de hidrosilicato de Ni. En el primer caso, las intensidades de las bandas observadas son muy similares a las del vidrio LV50 y sólo destaca la disminución de los grupos SiOH superficiales para formar posiblemente uniones Si-O-Ni. En el caso particular del vidrio V50Ni004 las bandas a  $670$  y  $1037\text{ cm}^{-1}$  pueden presentar una contribución debida a  $\text{B}_2\text{O}_3$  ya que la banda a  $1400\text{ cm}^{-1}$  es superior a la del vidrio LV50 y las bandas comentadas anteriormente pueden estar relacionadas a la unión SiOB ( $670\text{ cm}^{-1}$ ) y grupos  $\text{BO}_4$  ( $1005\text{ cm}^{-1}$ ). En el resto de los vidrios (V50Ni01 y V50Ni02) con una mayor concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  se observa fundamentalmente las bandas asociadas al hidrosilicato de Ni tipo antigorita. Por lo demás, las bandas principales de la  $\text{SiO}_2$  situadas a  $800$ ,  $1085$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$  disminuyen

ligeramente con respecto del vidrio LV50 debido a la formación de grupos SiONi. Debido a esto, puede apreciarse que la estructura sigue siendo mayoritaria de ciclos de 6 miembros de SiOSi. Finalmente, se aprecia un incremento de la señal asociada a los grupos SiOH y/o SiO<sup>-</sup> a medida que aumenta la concentración Ni. Este aumento puede ser debido a la transformación de grupos silanoles en uniones SiONi. En estudios llevados a cabo mediante Ermakova et al. Se aprecia un desplazamiento de la banda asociada a SiOH desde 950 hasta 967 cm<sup>-1</sup> que se asigna a la formación de grupos SiONi[344].

**Tabla V-. 8.** Deconvolución de la región entre 1500-600 cm<sup>-1</sup> del vidrio LV50 impregnado con acetato de níquel a varias concentraciones.

Asignación	Posición(cm <sup>-1</sup> )	LV50	V50Ni002	V50Ni004	V50Ni01	V50Ni02
BO	1391-1395	11.8	11.4	19.0	12.7	9.9
LO <sub>4</sub>	1217-1219	9.4	7.8	4.5	7.9	7.1
LO <sub>6</sub>	1146-1150	35.4	39.6	33.3	32.7	33.0
TO <sub>4</sub>	1098-1107	2.1	2.6	2.2	1.8	1.9
TO <sub>6</sub>	1083-1089	33.6	33.1	29.0	28.3	31.7
*SiONia	1046-1052	-	-	-	3.4	1.5
**SiONim	1031	-	-	4.1	-	-
*SiONia	1009	-	-	-	5.4	6.1
BO <sub>4</sub>	1008-1006	0.3	-	-	-	-
SiO <sup>-</sup> /SiOH	959-976	4.1	1.6	3.0	3.4	4.0
Si-O-B	914-920	1.2	1.5	2.3	1.6	1.3
SiO <sub>s</sub>	803-804	1.8	1.8	1.4	1.5	1.4
B-O-B	693	0.2	0.2	-	-	-
SiOB+δOH+δSiONi	672-675	-	-	1.1	1.2	2.2
Si-O-B	673-678	0.2	0.2	-	-	-

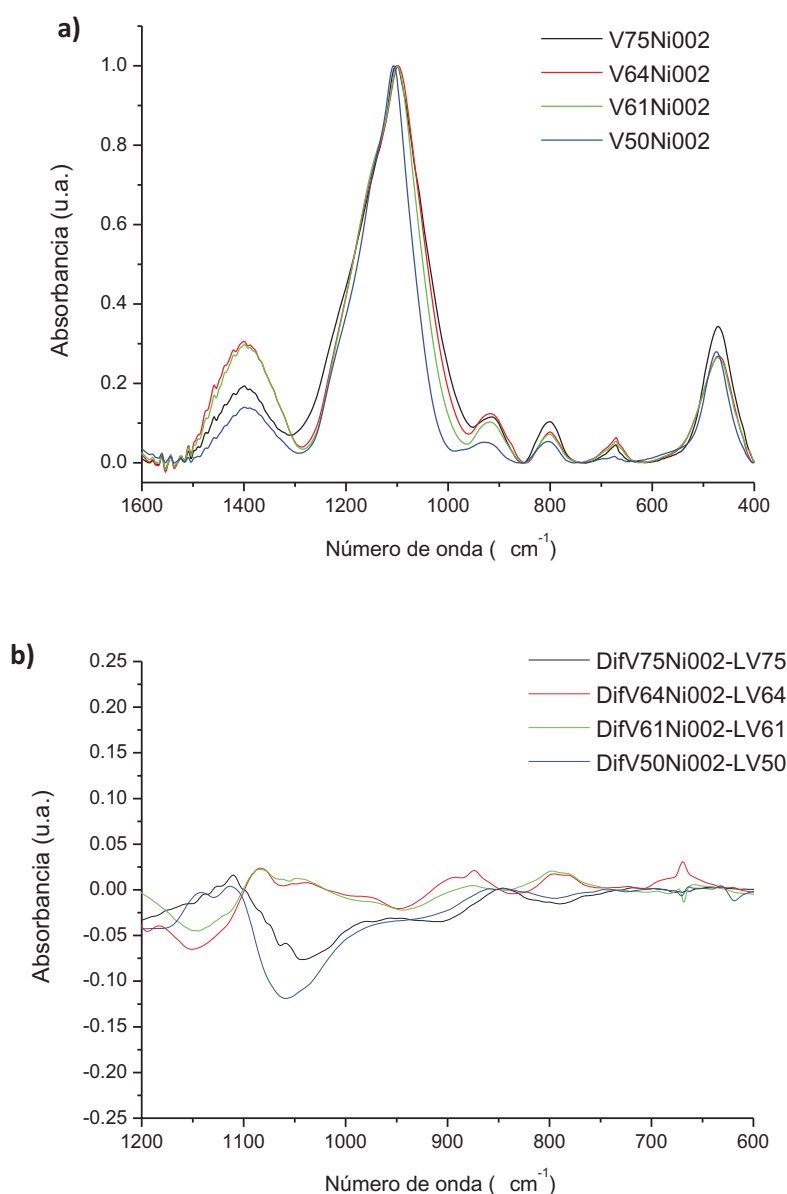
\*SiONia, hidrosilicato de Ni tipo antigorita; \*\*SiONim, hidrosilicato de Ni tipo montmorillonita.

#### Impregnación de los vidrios experimentales lixiviados con 0.02 y 0.2M de Ni(AcO)<sub>2</sub>.

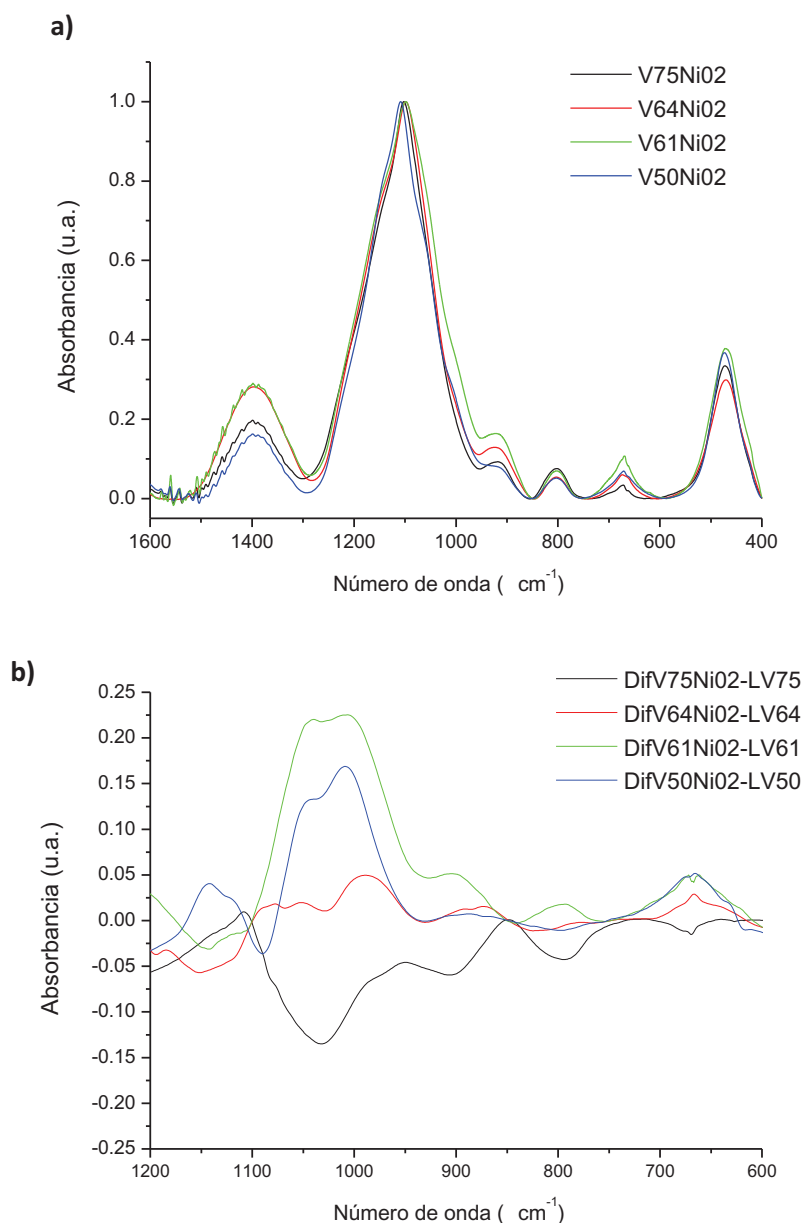
En las Fig. V- 11 a) y Fig. V- 12 a) se han representado los espectros de los vidrios experimentales impregnados con Ni(AcO)<sub>2</sub> 0.2 y 0.02 M respectivamente. Desde el punto de vista cualitativo, los espectros de los vidrios tratados con Ni(AcO)<sub>2</sub> 0.02 M (Fig. V- 11(a)) son muy similares a los de los vidrios lixiviados originales (Fig. IV-7). Sin embargo, en los tratamientos con 0.2 M (Fig. V- 12(a)), excepto en el vidrio V75Ni02, se observa la aparición de un hombro a 1000 cm<sup>-1</sup> y otro a 1050 cm<sup>-1</sup>, y también un incremento de la altura de las bandas a 670 y 460 cm<sup>-1</sup>, lo que puede ser asociado con la formación de hidrosilicato de níquel. Este mismo fenómeno se producía al incrementar la concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub> en los tratamientos del vidrio LV50 (Tabla V-. 8).



También en la Fig. V- 11(b), Fig. V- 12(b) se han representado los espectros diferencia con respecto de los vidrios lixiviados (Fig.IV-9, del capítulo IV) de los tratamientos con 0.02 y 0.2M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  respectivamente. En ninguno de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M, ni tampoco en el vidrio V75Ni02 (impregnado con 0.2 M) se observan las señales debidas a hidrosilicato de níquel aunque para este último caso si fueron detectadas mediante DRX. En el resto de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M (Fig. V- 12 b)) se observa la presencia de un doblete a  $1050\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  y de una banda  $670\text{ cm}^{-1}$  lo que indica que el hidrosilicato formado es de tipo antigorita  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .



**Fig. V- 11** Representación, (a) los espectros de infrarrojo de transmisión de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M: V75Ni002, V64Ni002, V61Ni002 y V50Ni002 y, (b) los espectros diferencia.



**Fig. V- 12. Representación, (a) los espectros de infrarrojo de transmisión de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M: V75NiO2, V64NiO2, V61NiO2 y V50NiO2 y, (b) los espectros diferencia.**

Los espectros en el intervalo comprendido entre 1600-600  $\text{cm}^{-1}$  se han deconvolucionado en 11 gaussianas. Los resultados son recogidos en la Tabla V-. 9. Para la asignación de las bandas se utilizó el mismo criterio que en el epígrafe anterior, utilizando las bandas de los vidrios lixiviados de partida y añadiendo las que se observan en los espectros diferencia relacionados con el hidrosilicato de níquel. En el caso de la banda a 670  $\text{cm}^{-1}$  se tuvieron en cuenta las mismas consideraciones del epígrafe anterior.

Tabla V-. 9. Deconvolución de los espectros FT-IR de los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 y 0.2 M.

Asignación	Posición( $\text{cm}^{-1}$ )	V75Ni		V64Ni		V61Ni		V50Ni	
	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$	0.02M	0.2M	0.02M	0.2 M	0.02M	0.2M	0.02M	0.2M
BO	1391-1400	12.2	13.0	20.0	18.6	20.2	17.3	11.4	9.9
$\text{SiOLO}_4$	1209-1228	8.6	6.2	7.4	6.8	7.9	8.0	7.8	7.1
$\text{SiOLO}_6$	1144-1150	32.0	35.2	30.4	31.1	30.5	26.0	39.6	33.0
$\text{SiOTO}_4$	1097-1107	2.0	1.9	1.5	1.4	1.6	1.1	2.6	1.9
$\text{SiOTO}_6$	1074-1089	35.4	35.8	30.6	30.8	31.6	26.2	33.1	31.7
$\text{SiONi}$	1052-1055	-	-	-	-	-	2.9	-	1.5
$\text{SiONi}$	1009	-	-	-	0.9	-	8.9	-	6.1
$\text{BO}_4$	1008-1006	1.6	0.9	2.2	2.1	1.3	0.0	-	-
$\text{SiO}^-/\text{SiOH}$	959-976	1.5	1.4	1.7	2.3	1.2	1.6	1.6	4.0
Si-O-B	914-920	3.3	2.9	3.2	3.5	2.8	4.2	1.5	1.3
$\text{SiO}_5$	801-804	2.6	2.0	1.7	1.2	1.8	1.4	1.8	1.4
B-O-B	693-695	0.1	0.1	0.3	-	0.4	-	0.2	-
$\text{SiOB}+\delta\text{OH}+\delta\text{SiONi}$	672-675	-	-	-	1.4	-	2.4	-	2.2
Si-O-B	670-678	0.6	0.5	0.9	-	0.7	-	0.2	-

Los vidrios impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M presentan intensidades muy similares a las de los vidrios lixiviados iniciales (Tabla IV-5, del capítulo IV). En el caso del vidrio V75Ni002 se observa que la mayoría de la bandas presentan porcentajes muy similares, encontrando diferencias mayores en el caso de las bandas asociadas a  $\text{SiOB}$  a  $915 \text{ cm}^{-1}$  y  $\text{BO}_4$  a  $1003 \text{ cm}^{-1}$ . En los vidrios V64Ni002 y V61Ni002 únicamente se observa una disminución bastante notable de la banda de tensión BO a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  sobre todo en el primero de ellos. Por último, en el vidrio V50Ni002 destacaba principalmente la disminución de grupos  $\text{SiOH}$  ( $959 \text{ cm}^{-1}$ ) que puede estar indicando el comienzo de la condensación de dichos grupos y la posterior formación de uniones  $\text{SiONi}$  tal y como se ha comentado anteriormente para concentraciones mayores de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (Tabla V-. 8).

Para la concentración de 0.2 M, el vidrio V75Ni02 presenta un comportamiento similar al V75Ni002, con un ligero aumento de las bandas asociadas a  $\text{SiOB}$  a  $915 \text{ cm}^{-1}$  y  $\text{BO}_4$  a  $1003 \text{ cm}^{-1}$ . En los vidrios restantes, las bandas de  $\text{SiONi}$  situadas a 1009 y  $1050 \text{ cm}^{-1}$  asociadas al hidrosilicato de níquel tipo antigorita (Tabla V-. 9) aumentan con el contenido de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . La misma tendencia se observa para la banda situada a  $670 \text{ cm}^{-1}$  asociada a  $\delta\text{OH}+\delta\text{SiONi}$ . La intensidad de las bandas asociadas a la formación del hidrosilicato de Ni, es mayor para el vidrio LV61, luego para el vidrio LV50 y finalmente para el vidrios LV64. Cabe destacar que este

vidrio no es el que presenta una mayor cantidad de Ni de acuerdo a los valores obtenidos mediante análisis químico (Tabla V-.1).

Finalmente, se aprecia un incremento de la señal asociada a los grupos SiOH y/o SiO<sup>-</sup> a medida que aumenta la concentración Ni(AcO)<sub>2</sub>. Tal y como se ha comentado anteriormente, este aumento puede deberse a la transformación de grupos silanoles en uniones SiONi tal y como demostraron Ermakova et al.[344]. Este valor es muy superior para el caso del vidrio LV50 cuando ha sido impregnado con Ni(AcO)<sub>2</sub> 0.2 M.

### **V.1.3.3. Espectroscopia de reflectancia total atenuada de infrarrojo.**

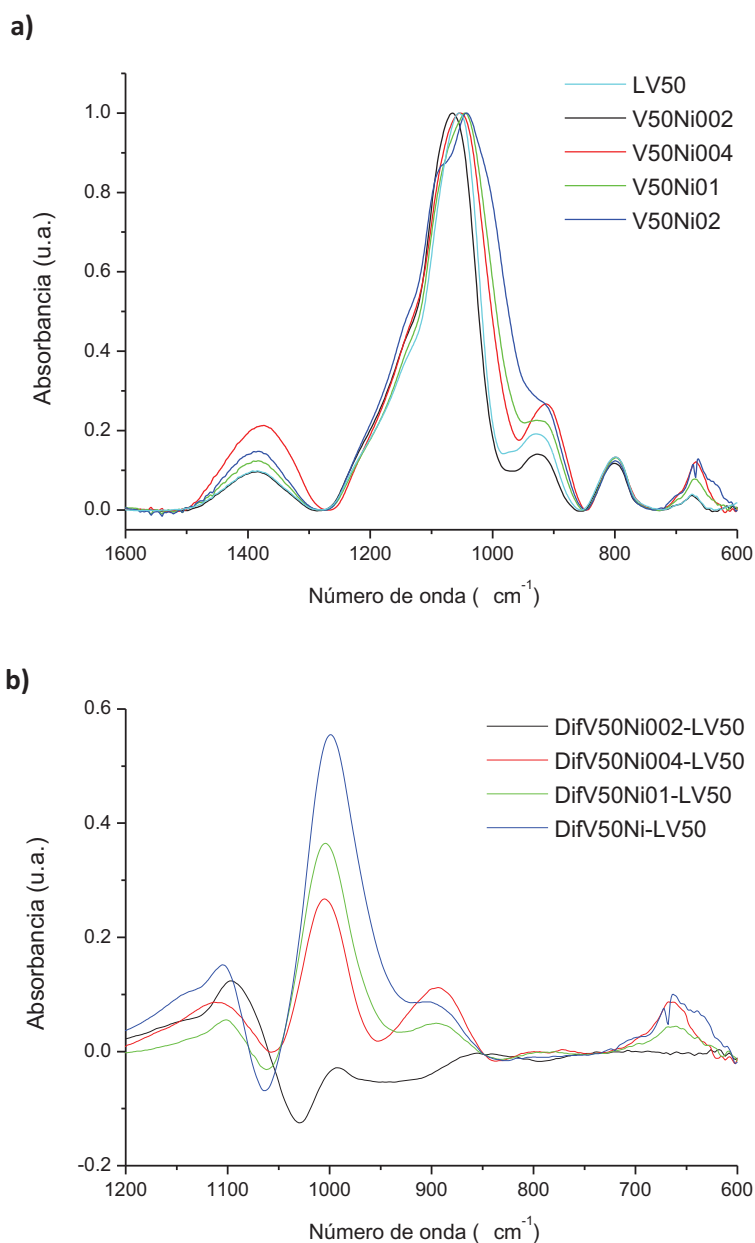
A continuación se estudia la variación de la estructura de los vidrios experimentales impregnados con Ni(AcO)<sub>2</sub> mediante ATR. Primero se estudia la variación de la estructura del vidrio LV50 con la impregnación con Ni(AcO)<sub>2</sub> a las concentraciones de 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M. Posteriormente, se estudiará la impregnación de los vidrios LV75, LV64 y LV61 con Ni(AcO)<sub>2</sub> 0.02 y 0.2M.

#### Impregnación del vidrio experimental LV50 con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M de Ni(AcO)<sub>2</sub>.

En la Fig. V- 13(a) se comparan los espectros del vidrio LV50 y de las impregnaciones realizadas con diferentes concentraciones de Ni(AcO)<sub>2</sub>. Desde el punto de vista cualitativo se observa la aparición de un hombro a 980 cm<sup>-1</sup>, que como se ha visto anteriormente esta asociada a SiONi. Dicha banda incrementa su altura y anchura al incrementarse la concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub>. Además, también se observa un desplazamiento de la banda más intensa centrada en 1055 cm<sup>-1</sup> a frecuencias menores y un incremento de la altura de las bandas a 910 y 670 cm<sup>-1</sup>. También es destacable la aparición de un hombro a 1070 cm<sup>-1</sup> en los vidrios V50Ni01 y V50Ni02. Como sucedía también en FT-IR, el vidrio V50Ni004 presenta un comportamiento anómalo con la banda de tensión BO a 1400 cm<sup>-1</sup> mucho más intensa que los otros tratamientos y también intensidades elevadas en las bandas a 910 y 670 cm<sup>-1</sup>.

El método de diferenciación de espectros [345], fue aplicado también para comprobar si la técnica ATR permitía discernir entre las estructuras Ni<sub>3</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>4</sub> antigorita, Ni<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>2</sub> montmorillonita o Ni(OH)<sub>2</sub>. En la Fig. V- 13 b) se observa la presencia de bandas diferencia a 1093, 1000, 900 y 670 cm<sup>-1</sup>. Debido a las diferencias técnicas entre FT-IR y ATR las

frecuencias de los picos más intensos pueden estar desplazadas en varios  $\text{cm}^{-1}$ . De esta forma, mediante ATR únicamente para concentraciones elevadas  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (0.1 y 0.2 M) se aprecia un doblete (1000 y  $1093 \text{ cm}^{-1}$ ) que puede ser asociadas al hidrosilicato de níquel tipo antigorita que coincide con los resultados obtenidos mediante FT-IR.



**Fig. V- 13. Representación (a) de los espectros infrarrojos mediante ATR del vidrio LV50 y de las impregnaciones realizadas con 0.02, 0,4, 0.1 y 0.2 M de acetato de níquel y a (b) los espectros diferencia.**

Finalmente, los espectros fueron deconvolucionados en el intervalo entre 1600 y 600  $\text{cm}^{-1}$  mediante 10 u 11 gaussianas en función de la aparición de bandas asociadas a hidrosilicato de níquel. Los resultados se han recogido en la Tabla V-. 10. Con respecto a la

deconvolución de la banda situada a  $670\text{ cm}^{-1}$  se utilizan consideraciones ya referidas para FT-IR. Las asignaciones de las bandas corresponden a las realizadas previamente para el vidrio LV50 debido a la similitud en su frecuencia además de las nuevas bandas del hidrosilicato de níquel de los espectros diferencia.

De acuerdo con el método de diferenciación de espectros, en el tratamiento con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M no se observa la presencia de bandas de hidrosilicato de Ni y los tratamientos de mayor concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  sí que aparecen ( $1090$ ,  $990$  y  $670\text{ cm}^{-1}$ ). Hay que resaltar que con esta técnica se aprecia una buena correlación entre las bandas de hidrosilicato de Ni ( $1000$  y  $670\text{ cm}^{-1}$ ) y la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .

Para finalizar se observa la disminución de la banda asociada a  $\text{SiOH}$  y/o  $\text{SiO}^-$  al aumentar la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , lo que puede ser debido a la reacción entre  $\text{SiOH}$  y  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  para formar los hidrosilicatos de Ni. Este resultado es diferente al observado mediante FT-IR y debe ser interpretado teniendo en cuenta que el ATR detecta solamente la superficie más externa de las partículas y el FT-IR la masa de las misma con el conjunto de poros recubiertos o no con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .

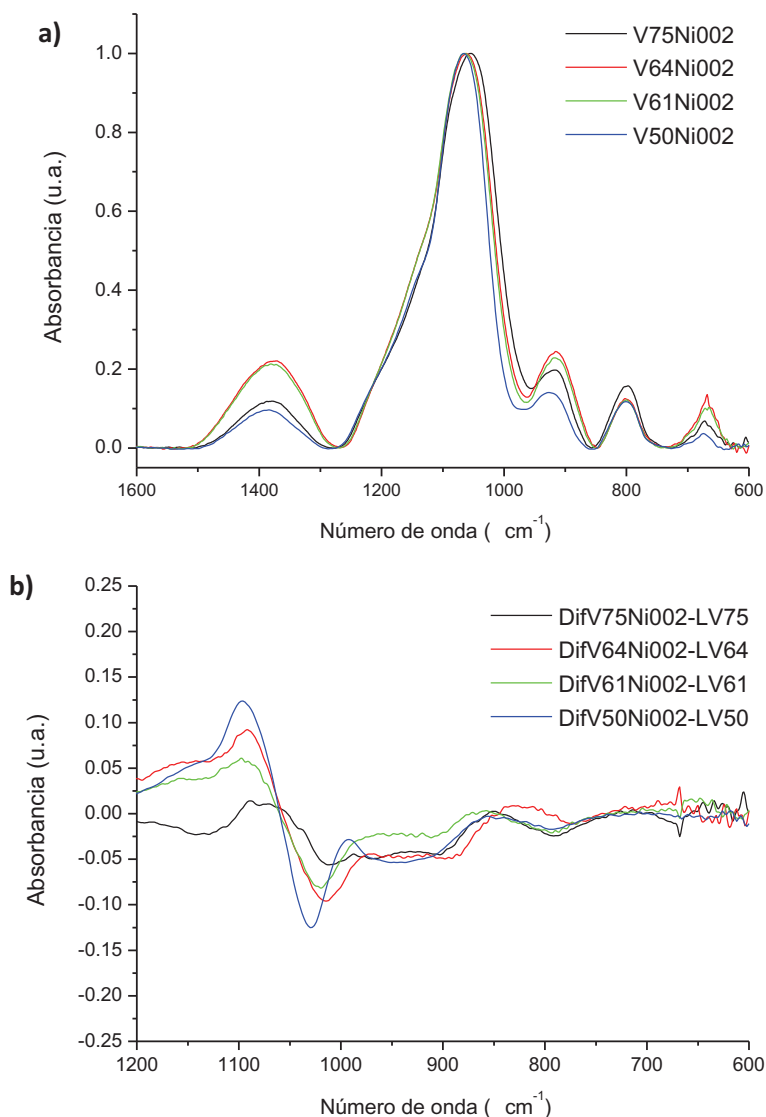
Tabla V- 10. Deconvolución de los espectros infrarrojo de ATR del vidrio LV50 y de su impregnación con acetato de níquel a 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2M.

Asignación	Posición( $\text{cm}^{-1}$ )	LV50	V50Ni002	V50Ni004	V50Ni01	V50Ni02
BO	1382-1390	7.0	6.7	13.2	7.4	7.7
LO <sub>6</sub>	1206-1215	3.3	3.2	2.0	1.1	1.6
TO <sub>4</sub>	1124-1161	29.4	27.9	26.6	22.7	20.7
TO <sub>6</sub>	1053-1070	45.0	50.4	34.8	41.6	37.3
SiONia	1091	-	-	-	1.7	4.2
SiONim	1006	-	-	6.9		
SiONia	999-1003	-	-	-	10.2	12.4
SiOH	975-978	0.6	0.1	-	-	-
SiOH/SiO <sup>-</sup>	950-956	3.7	2.9	3.9	2.6	1.7
Si-O-B	906-918	5.6	4.1	7.0	7.3	8.6
TO <sub>5</sub>	800-802	4.5	3.9	3.2	3.5	2.8
B-O-B	694-695	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1
SiOB+δOH+δSiONi	661-672	-	-	2.5	1.9	3.1
Si-O-B	661-672	0.6	0.6	-	-	-

*Impregnación de los vidrios experimentales lixiviados con 0.02 y 0.2M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .*

En las Fig. V- 14 a)y Fig. V- 15 a) se encuentran representados los espectros ATR de los vidrios experimentales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 y 0.2 M respectivamente. En

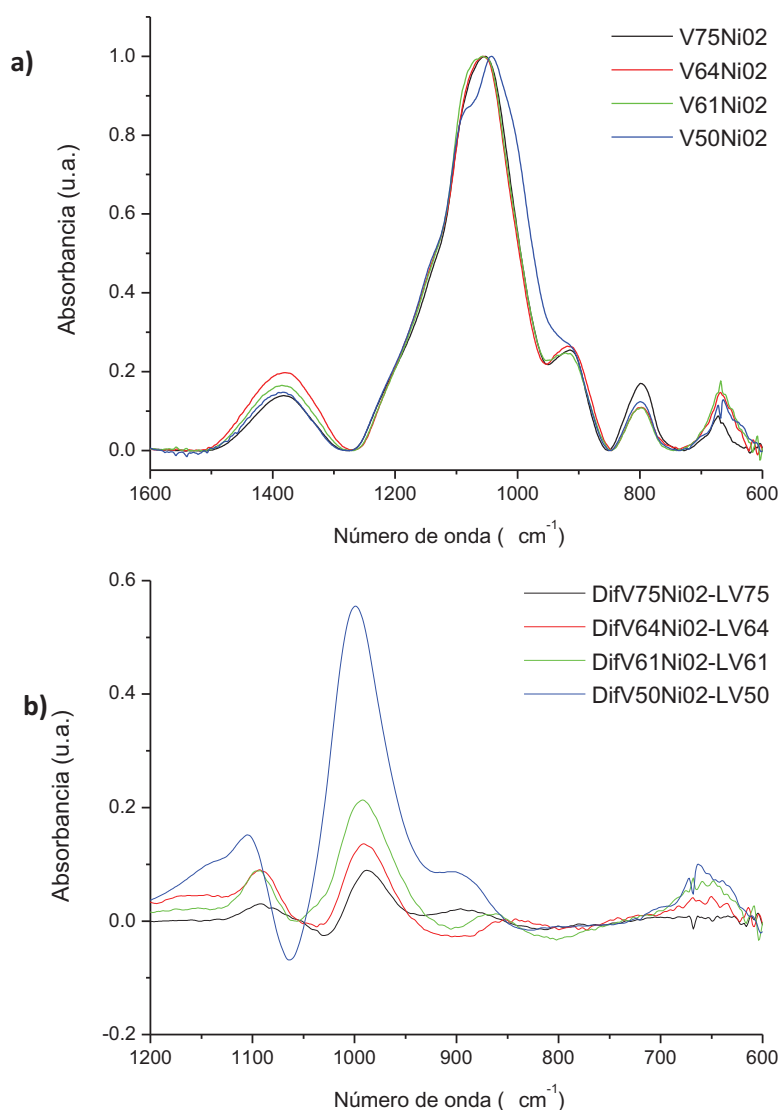
concordancia con los resultados de FT-IR los espectros de los tratamientos con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M son muy similares a los vidrios lixiviados (Fig.IV -9), como era de esperar por el bajo contenido en  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .



**Fig. V- 14. Representación(a) de los espectros de infrarrojo de ATR impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M: V75Ni002, V64Ni002, V61Ni002 y V50Ni02, y (b) los espectros diferencia.**

El método de diferenciación de espectros también fue aplicado y, como se esperaba no se observó la presencia de bandas de hidrosilicato de níquel (1090, 990 y 670 cm<sup>-1</sup>) en los tratamientos de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M, Fig. V- 14 b), mientras que en los de 0.2 M sí que se detectaron (Fig. V- 15 b)). Destaca la observación de una banda a 990 cm<sup>-1</sup> en el vidrio V75Ni ya que no se observaba en FT-IR y que indica que esta técnica puede ser más sensible cuando se aplica el método de diferenciación. De acuerdo al apartado anterior el incremento de las

dos bandas ( $1090$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$ ) nos indica la presencia de una estructura tipo hidrosilicato de níquel tipo antigorita.



**Fig. V- 15. Representación (a) de los espectros de infrarrojo de ATR impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M: V75Ni02, V64Ni02, V61Ni02 y V50Ni02, y (b) los espectros diferencia.**

Por último, en la Tabla V-. 11 se dan los resultados de la deconvolución mediante 9 o 10 gaussianas. La asignación de las bandas se realizó de acuerdo a las consideraciones realizadas en el epígrafe anterior. Los tratamientos realizados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 y 0.2 M se comentan de forma separada debido a la diferencia que presentan en cuanto a la aparición de las bandas de hidrosilicato de níquel.

Cuando se ha utilizado el  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M no se detectan las bandas del hidrosilicato de Ni situadas a  $990$  y  $1090\text{ cm}^{-1}$ , mientras que con la concentración de 0.2 M si se observan. Además puede comprobarse como el área de  $990\text{ cm}^{-1}$  aumenta del vidrio V75Ni02 al V50Ni02,



### Impregnación con Acetato de Níquel

lo que está de acuerdo con el mayor contenido en Ni calculado (Tabla V-.1), pero debido a que es una técnica superficial indica que para el caso del vidrio LV50 existe gran cantidad de Ni depositado en su superficie. Por otro lado, la variación de la banda de SiOH ( $950\text{ cm}^{-1}$ ) es muy similar en todos los casos, aunque ésta disminuye al aumentar la de  $990\text{ cm}^{-1}$  (hidrosilicato de níquel), lo que indicaría de nuevo que el  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  reaccionan con los SiOH para formar el hidrosilicato.

**Tabla V-. 11. Deconvolución de los espectros infrarrojo ATR de los vidrios impregnados con acetato de níquel 0.02 y 0.2 M.**

Asignación	Posición( $\text{cm}^{-1}$ )	V75Ni		V64Ni		V61Ni		V50Ni	
	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$	0.02M	0.2M	0.02M	0.2M	0.02M	0.2M	0.02M	0.2M
BO	1383-1390	7.3	7.8	14.5	12.1	13.4	9.7	6.7	7.7
LO <sub>4</sub>	1207-1216	1.9	2.8	2.2	2.2	2.7	3.0	3.2	1.6
LO <sub>6</sub>	1136-1161	15.8	19.9	20.0	19.0	19.2	17.7	27.9	20.7
TO <sub>6</sub>	1050-1070	62.1	52.7	48.4	47.8	49.5	48.4	50.3	37.3
SiONia	1093-1097	-	-	-	0.8	-	2.2	-	4.2
SiONia	987-990	-	1.9	-	3.1	-	6.2	0.1	12.4
SiOH/SiO <sup>-</sup>	941-956	1.4	2.4	3.1	3.5	3.6	3.1	2.9	1.7
SiOB	905-918	5.3	6.5	6.1	6.4	5.9	5.6	4.1	8.6
SiO <sub>s</sub>	800-802	4.6	4.4	3.1	2.6	3.7	2.5	3.9	2.8
B-O-B	694-704	0.1	0.0	0.5	<0.1	0.4	0.0	0.2	<0.1
SiOB + $\delta\text{OH}+\delta\text{SiONi}$	661-667	-	1.6	-	3.4	-	3.9	-	3.1
Si-O-B	667-672	1.5	-	2.1	-	1.7	-	0.6	-

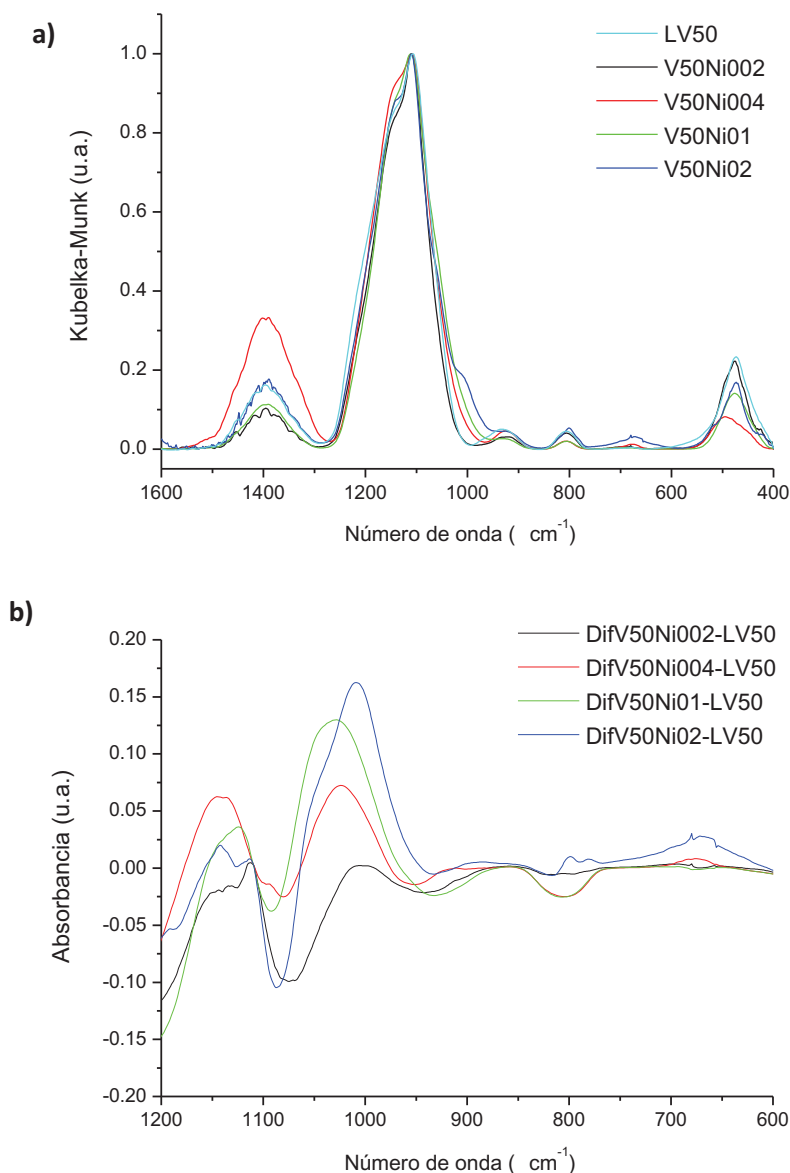
### **V.1.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa por transformada de Fourier.**

Por último, se realizó la caracterización estructural de los vidrios impregnados con acetato de níquel mediante DRIFT. De acuerdo a la organización de los epígrafes anteriores primero se estudiará la impregnación con diferentes concentraciones de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  del vidrio LV50 y en el siguiente apartado se estudiará la impregnación de los vidrios LV75, LV64 y LV61 con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 y 0.2 M.

### Impregnación del vidrio experimental LV50 con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2M de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .

Los espectros DRIFT del vidrio LV50 y de las impregnaciones realizadas con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  a 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M se comparan en la Fig. V- 16(a). Al igual que sucedía con los espectros FT-IR, la posición de las bandas de los vidrios impregnados coinciden con las del vidrio LV50 pero a medida que aumenta la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  aparecen una nueva banda a 1050

$\text{cm}^{-1}$  y en los tratamientos de mayor concentración un ligero hombro a  $1010 \text{ cm}^{-1}$  que se relacionan con la formación de un hidrosilicato de níquel. Como en las anteriores técnicas se observa un valor alto de la banda tensión BO a  $1395 \text{ cm}^{-1}$  en el vidrio V50Ni004.



**Fig. V- 16. (a) Espectros DRIFT del vidrio LV50 y de sus impregnaciones realizadas con 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  y (b) espectros diferencia.**

En los espectros DRIFT también se ha aplicado el método de la diferenciación [345] y los resultados se muestra en la Fig. V- 16(b). Tal y como se ha determinado mediante otras técnicas (FT-IR y ATR) para la concentración inferior (V50Ni002) no se aprecia la formación del hidrosilicato de Ni, por otro lado, para concentraciones superiores se aprecia la formación de una banda centrada en  $1000 \text{ cm}^{-1}$  en los vidrios V50Ni004 y V50Ni01 y de un doblete asimétrico en el vidrio V50Ni02 con un máximo a  $990 \text{ cm}^{-1}$  además de la aparición de una

banda a  $670\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de una estructura tipo hidrosilicato de Ni tipo antigorita para esta última concentración y posiblemente para el vidrio V50Ni01. Para el resto de los vidrios donde ha sido detectado Ni no es posible determinar el tipo de hidrosilicato posiblemente debido a que esta técnica presenta una menor sensibilidad.

De la misma manera que se ha hecho para FT-IR y ATR, los espectros fueron deconvolucionados y los resultados se muestran en la Tabla V-. 12. Así mismo debido a la similitud de las frecuencias de las bandas entre el vidrio LV50 y los vidrios impregnados, se utiliza la misma asignación incorporando las bandas de hidrosilicato de níquel obtenidas de los espectros diferencia situadas en el intervalo de  $1010\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ . La banda centrada en  $670\text{ cm}^{-1}$  fue considerada como en los epígrafes anteriores de FT-IR y ATR.

**Tabla V-. 12. Deconvolución de los espectros DRIFT en el intervalo entre  $1600\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  del vidrio LV50 y de las impregnaciones realizadas con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M.**

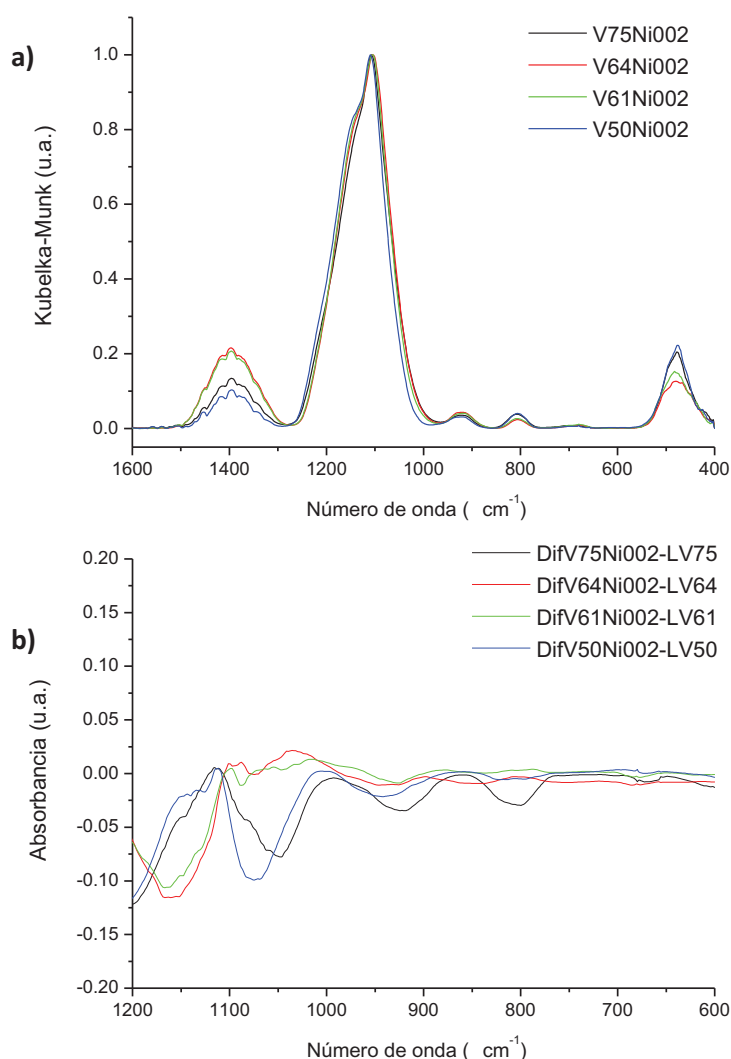
Asignación	Posición( $\text{cm}^{-1}$ )	LV50	V50Ni002	V50Ni004	V50Ni01	V50Ni02
BO	<b>1391-1395</b>	11.1	7.3	22.8	7.7	10.8
Si-O $\text{LO}_4$	<b>1216-1221</b>	6.8	7.0	2.8	3.1	7.7
Si-O $\text{LO}_6$	<b>1155-1161</b>	42.3	43.3	38.0	41.6	28.6
Si-O $\text{TO}_6$	<b>1099-1105</b>	31.3	33.0	27.4	35.3	36.6
Si-O $\text{TO}_4$	<b>1052-1054</b>	4.7	6.1	4.0	4.0	4.6
SiONi	<b>1044-1047</b>	-	-	-	2.9	0.3
SiONim	<b>1021</b>	-	-	2.63	-	-
SiONi	<b>1010</b>	-	-	-	3.1	6.2
$\text{BO}_4$	<b>1001-1007</b>	0.3	0.3	-	-	-
SiOH/SiO	<b>928-950</b>	2.2	1.5	1.6	1.9	2.4
$\text{SiO}_5$	<b>802-807</b>	1.3	1.3	0.43	0.5	1.3
B-O-B	<b>694-701</b>	0.1	<0.1	-	-	-
SiOB+ $\delta\text{OH}$ + $\delta\text{SiONi}$	<b>676-696</b>	-	-	0.3	0.1	1.5
Si-O-B	<b>665-675</b>	0.1	0.1	-	-	-

Tal y como se ha observado mediante FT-IR y ATR las intensidades de las bandas están muy influenciadas por el contenido en  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . Así el vidrio impregnado con menor concentración (V50Ni002) es prácticamente igual al original (LV50) (Tabla IV-9, del capítulo IV) mientras que a medida que aumenta la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  se van observando un incremento de las bandas asociadas fundamentalmente a la formación de grupos SiONi del hidrosilicato de Ni, que se encuentran situadas a  $670$ ,  $1010$ ,  $1020$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ [345]. Además existe una concordancia con los resultados obtenidos mediante FT-IR y ATR, y se aprecia que para el vidrio V50Ni004 el hidrosilicato de Ni sería tipo montmorillonita y para las concentraciones superiores (V50Ni01 y V50Ni02) de tipo antigorita.

Por último, inicialmente se observa la disminución de la banda asociada a SiOH y/o SiO<sup>-</sup> al pasar del vidrio orinal LV50 al vidrio impregnado con 0.02 M de Ni(AcO)<sub>2</sub>, lo que puede ser asociado al comienzo de la condensación de los grupos silanoles. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub> (0.04, 0.1 y 0.2 M) dicha banda va aumentando progresivamente lo que puede ser debido a la reacción de grupos SiOH y Ni(AcO)<sub>2</sub> para formar nuevos enlaces SiONi. Esto encajaría con el aumento de la banda ya que como se ha comentado anteriormente ambos grupos (SiOH y SiONi) presentan frecuencias parecidas[344].

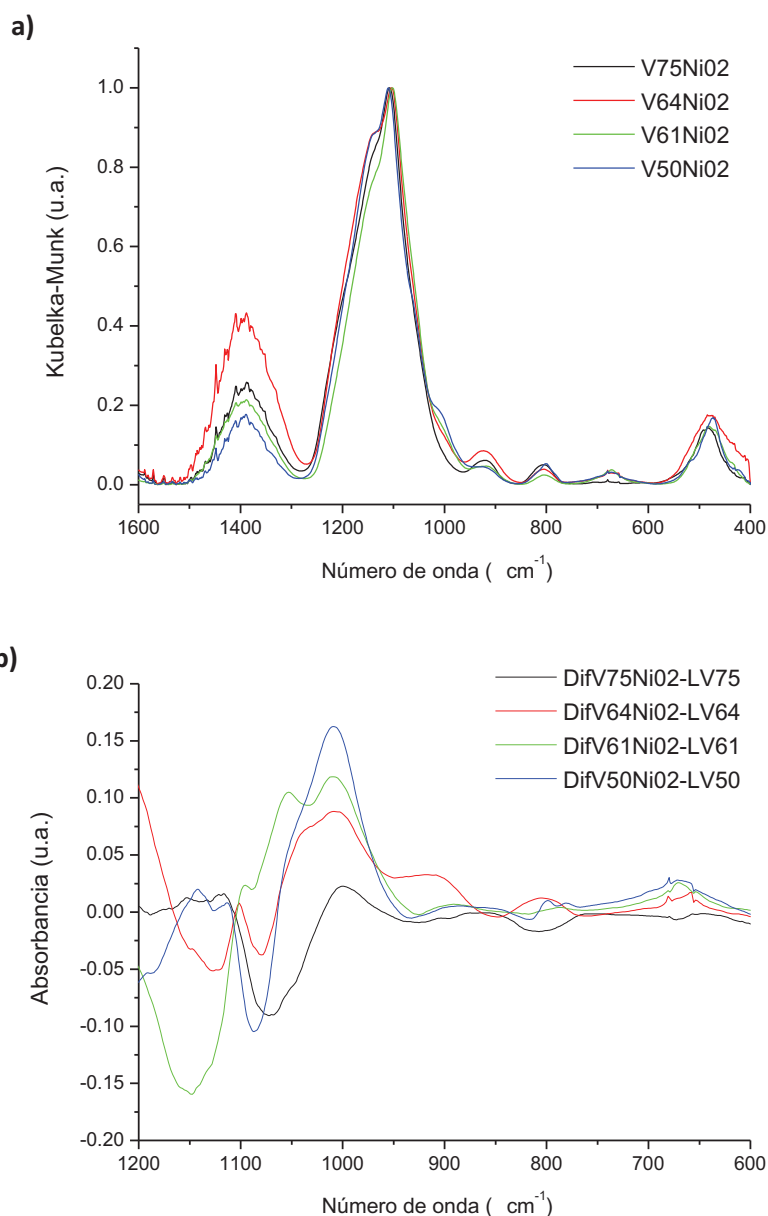
Impregnación de los vidrios experimentales lixiviados con 0.02 y 0.2M de Ni(AcO)<sub>2</sub>.

Los espectros DRIFT de los vidrios impregnados con Ni(AcO)<sub>2</sub> 0.02 y 0.2 M se han representado en la Fig. V- 17 y en la Fig.V-18, respectivamente.



**Fig. V- 17 . Representación a) de los espectros DRIFT impregnados con Ni(AcO)<sub>2</sub> 0.02M: V75Ni002, V64Ni002, V61Ni002 y V50Ni002, y b) los espectros diferencia.**

Como en las técnicas de FT-IR y ATR, los espectros de los tratamientos de concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  más baja son muy similares a las de los vidrios lixiviados de partida (Fig.IV-11, del capítulo IV). En los tratamientos con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M, destaca la presencia de las bandas asociadas a hidrosilicato de Ni, con la aparición de un hombro a  $1010\text{ cm}^{-1}$  incluso en el vidrio V75Ni02 y de dos a  $1010\text{ cm}^{-1}$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ , en el resto de los vidrios. La banda a  $670\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la deposición de níquel incrementa su altura con respecto de los vidrios de partida, aunque es menos evidente que en las otras técnicas de infrarrojo debido a su baja intensidad.



**Fig. V- 18 Representación a) de los espectros DRIFT impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M: V75Ni02, V64Ni02, V61Ni02 y V50Ni02, y b) los espectros diferencia.**

Igualmente fue aplicado el método de diferenciación de espectros no observándose la presencia de bandas de hidrosilicato de níquel ( $670$ ,  $1010$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ ) en los tratamientos de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$   $0.02\text{ M}$ , mientras que en los de  $0.2\text{ M}$  sí que se detectaron. Igual que en ATR se detecta la banda a  $1010\text{ cm}^{-1}$  en el vidrio V75Ni02 que no se observaba en FT-IR y que indica que estas técnicas (ATR y DRIFT) son más sensibles que FT-IR para la detección de hidrosilicato de níquel. Las dos bandas detectadas indican la presencia de una estructura de hidrosilicato de níquel tipo antigorita y no de montmorillonita.

Por último, en la Tabla V-. 13 se dan los resultados de la deconvolución realizada de acuerdo a las consideraciones realizadas en los epígrafes anteriores. Los tratamientos realizados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$   $0.02$  y  $0.2\text{ M}$  se comentan de forma separada debido a la diferencia que presentan en cuanto a la aparición de las bandas de hidrosilicato de níquel.

**Tabla V-. 13. Deconvolución de los espectros DRIFT en el intervalo entre  $1600$ - $600\text{ cm}^{-1}$  de los vidrios impregnados con  $0.02$  y  $0.2\text{ M}$  de acetato de níquel.**

Asignación	Posición( $\text{cm}^{-1}$ )	V75Ni		V64Ni		V61Ni		V50Ni	
	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$	0.02M	0.2M	0.02M	0.2M	0.02M	0.2M	0.02M	0.2M
BO	1389-1395	9.8	9.8	16.3	26.3	15.9	15.3	7.3	10.8
Si-O $\text{LO}_4$	1216-1220	4.5	3.4	2.3	5.6	2.9	4.7	7.0	7.7
Si-O $\text{LO}_6$	1151-1161	41.2	41.9	35.8	28.1	35.7	28.4	43.3	28.6
Si-O $\text{TO}_6$	1095-1105	32.4	34.0	38.7	28.2	38.7	37.0	33.0	36.6
Si-O $\text{TO}_4$	1037-1053	8.0	7.0	4.0	3.2	3.5	3.4	6.1	4.6
SiONia	1043-1060	-	-	-	0.3	-	1.7	-	0.3
SiONia	1006-1010	-	0.6	-	3.4	-	5.7	-	6.2
$\text{BO}_4$	986-1007	0.6	-	0.4	-	0.5	-	0.3	-
SiOH/SiO <sup>-</sup>	921-935	1.8	1.7	1.7	2.9	1.8	1.9	1.5	2.4
SiO <sub>s</sub>	802-807	1.3	1.3	0.6	0.9	0.8	0.7	1.3	1.3
B-O-B	694-701	0.1	-	0.1	-	0.1	-	<0.1	-
SiOB+ $\delta\text{OH}$ + $\delta\text{SiONi}$	676-697	-	0.4	-	1.1	-	1.3	-	1.5
Si-O-B	665-677	0.3	-	0.2	-	0.2	-	0.1	-

Cuando se ha utilizado el  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$   $0.02\text{ M}$  no se detectan las bandas del hidrosilicato de Ni situadas a  $1010$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ , mientras que con la concentración de  $0.2\text{ M}$  si se observan y determinan que el hidrosilicato es tipo antigorita en todos los casos. Además puede comprobarse como el área de la banda situada a  $1010\text{ cm}^{-1}$  aumenta en todos los casos con el contenido en Ni determinado mediante análisis químico (Tabla V-.1).

Por otro lado, la variación de la banda de SiOH/SiO<sup>-</sup> ( $930\text{ cm}^{-1}$ ) es muy similar en todos los casos, y a diferencia con FT-IR (que aumenta) y ATR (que disminuye) esta técnica (DRIFT)

parece indicar que se mantiene constante lo que concuerda con la suposición hecha de que los SiOH se transforman en SiONi, mostrando ambos una banda IR en la misma posición ( $930\text{ cm}^{-1}$ ), tal y como se ha comentado anteriormente para las otras técnicas de IR [344].

## **V.2. VIDRIOS COMERCIALES POROSOS.**

Para evaluar la influencia del tamaño de poro se realizó la deposición de una fase de níquel en vidrios porosos comerciales tipo *Pyrex*, que presentan un tamaño de poro mucho mayor, variando desde  $1\text{-}160\text{ }\mu\text{m}$  en comparación con los vidrios experimentales donde varía desde valores menores de  $2$  hasta  $600\text{ nm}$ . En ambos casos estos vidrios serán utilizados para la formación de nanofibras de carbono *in situ* y por lo tanto, el distinto diámetro debe ser tenido en cuenta.

En la Tabla V-. 14 se recogen los experimentos de impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  realizados, incluyendo el valor de pH de la disolución, así como el contenido de Ni calculado a partir del pH tal y como se explicó para los vidrios experimentales (Sección V.1.1). (El pKa obtenido a partir del contenido en Ni del vidrio PL5Ni02 fue de 4.2).

Los vidrios comerciales porosos se denominaron como PL5, PL4, PL3, PL2, PL1 de acuerdo a su diferente tamaño de poro tal como aparece en el procedimiento experimental (Tabla II-2, del capítulo II). Para la placa PL5, que es la de menor tamaño de poro, se estudió la influencia de la temperatura, el tiempo y la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . Para el resto de las placas (PL1, PL2, PL3 y PL4) únicamente se aplicaron unas condiciones que se consideran óptimas. Estas condiciones son:  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$   $0.2\text{ M}$ , con una temperatura de  $90\text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo de 48 horas.

Tal y como puede apreciarse en la Tabla V-. 14, en el caso del vidrio PL5 se aprecia una disminución de pH, lo que significa una mayor cantidad de níquel depositado para la temperatura, tiempo y concentraciones máximas estudiadas, es decir  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , 48 horas y  $0.2\text{ M}$ . Esto ha hecho que se fijen estas mismas condiciones para el resto de las placas. Además tal y como puede apreciarse (Tabla V-. 14) el valor del pH disminuye, es decir la cantidad de níquel aumenta cuando el tamaño de poro de la placa es menor. Cabe destacar que el contenido de Ni de la PL5 (menor diámetro) es muy superior al del resto de los vidrios comerciales, siendo 3.8 y menor de 1.7 en los otros vidrios.

Tal y como ocurrió para los vidrios experimentales, no se ha detectado la presencia de carbono, por lo que el  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  debe haber reaccionado de forma similar a la de los vidrios experimentales (reacción V-1).

**Tabla V-. 14 Resumen de los experimentos de los vidrios comerciales con acetato de níquel. \*Valor obtenido a partir de análisis químico.**

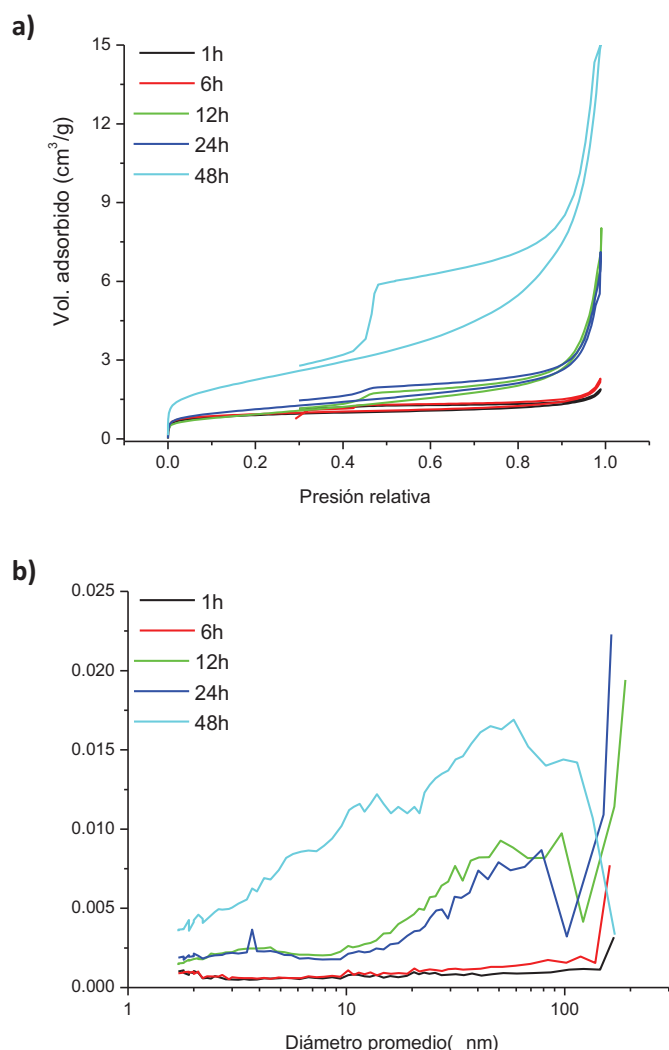
Nombre	Ni(AcO) <sub>2</sub> (M)	t(h)	T(°C)	pH	Ni(%)
Tiempo					
PL5Ni1h	0.2	1	90	5.98	(0.7)*
PL5Ni6h		6		5.78	(1.1)*
PL5Ni12h		12		5.50	(2.1)*
PL5Ni24h		24		5.46	(2.3)*
PL5Ni48h		48		5.23	3.8
Temperatura					
PL5Ni25C	0.2	48	25	6.80	(0.1)*
PL5Ni50C			50	6.40	(0.3)*
PL5Ni70C			70	5.81	(1.1)*
PL5Ni90C			90	5.23	3.8
Concentración Ni(AcO) <sub>2</sub>					
PL5Ni002	0.02	48	90	5.30	(0.3)*
PL5Ni004	0.04			5.03	(1.1)*
PL5Ni01	0.1			5.26	(1.8)*
PL5Ni02	0.2			5.23	3.8
Tamaño de poro					
PL1Ni02	0.2	48	90	5.79	(1.1)*
PL2Ni02				5.78	(1.1)*
PL3Ni02				5.81	(1.1)*
PL4Ni02				5.60	(1.7)*
PL5Ni02				5.23	3.8

\*Calculado a partir del pH y del contenido en Ni de PL5Ni02.

### **V.2.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.**

En el siguiente epígrafe se ha realizado la caracterización microestructural mediante adsorción de nitrógeno del vidrio comercial PL5 impregnado a diferentes tiempos y concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (Fig. V- 19y Fig. V- 20, respectivamente) Posteriormente se evalúa la variación de la microestructura para los distintos vidrios comerciales con las mismas condiciones de impregnación, es decir con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M a 90 °C durante 48 horas (Fig. V- 21). Para todos ellos se han representado las isotermas de adsorción y las distribuciones de poro.

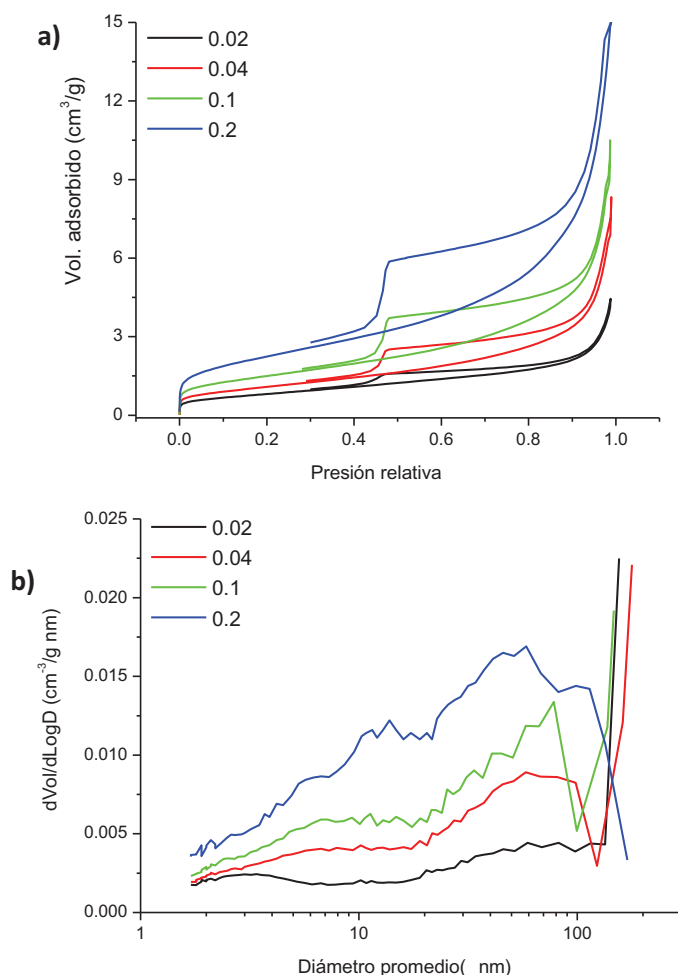




**Fig. V- 19. Representación a) de las isothermas de adsorción de nitrógeno y b) de la distribución de poros de del vidrio PL5 con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M a 90 °C a 1, 6, 12, 24 y 48h.**

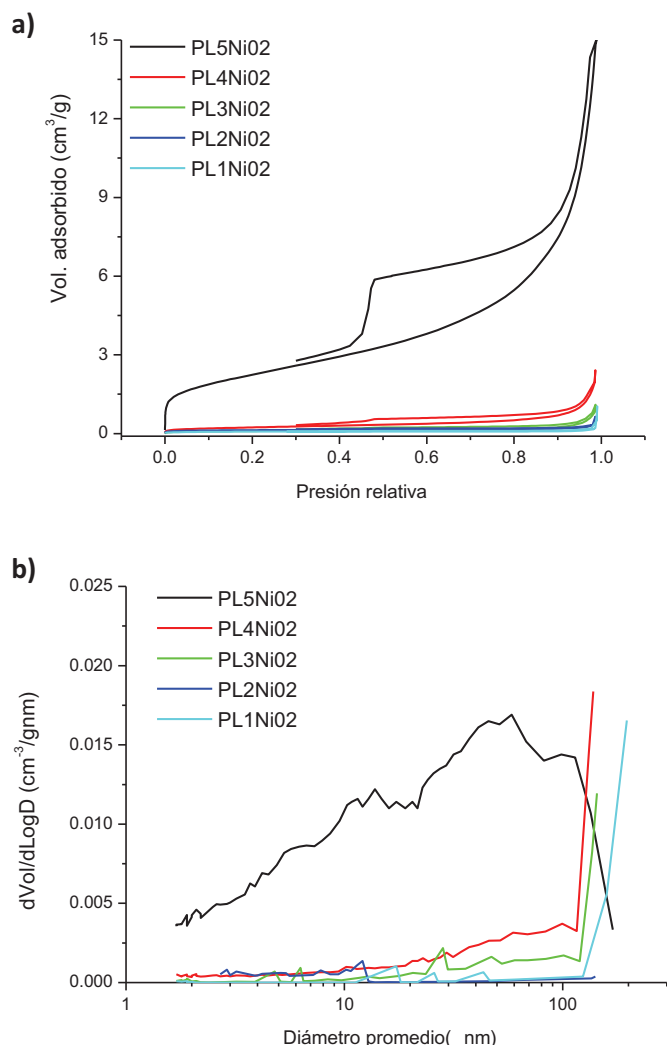
Cuando se varía el tiempo de impregnación en el vidrio PL5 desde 1 a 48 horas, en la isothermas (Fig. V- 19 a)) se aprecia un aumento progresivo del volumen adsorbido a medida que aumenta dicho tiempo sobre para 48 horas aunque empieza a ser notorio para 12 y 24 horas. Esto se traduce en un cambio de isoterma que pasa de ser tipo II a tipo IV con un bucle de histéresis característico de materiales que presentan mesoporos a partir de 12 horas. Las isothermas de tipo IV presenta un bucle de histéresis mezcla entre H2 y H3 relativo poros de cuello de botella y de tipo laminar, respectivamente, siendo mucho más destacado para el tiempo de impregnación de 48 horas. La distribución de tamaño de poro está de acuerdo con las isothermas observadas, dando lugar a vidrios prácticamente sin poros para los tiempos menores, mientras que para 12 y 24 horas aparecen mesoporos con diámetro de poro mayor

de 10 nm y finalmente para 48 horas la distribución más ancha (>2-100nm) y con un mayor volumen de poro. De acuerdo con lo comentado anteriormente se observa un incremento de la superficie específica, superficie y volumen de mesoporos (Tabla V-. 15) con el tiempo de reacción que puede atribuirse a una mayor deposición de Ni (Tabla V-.1).



**Fig. V- 20. Representación (a) de las isothermas de adsorción de nitrógeno y (b) de la distribución de poros de del vidrio PL5 con Ni(AcO)<sub>2</sub> a 0.02, 0.04, 0.1 y 0.2 M.**

Al variarse la concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub> (Fig. V- 20 a)) se observan isothermas de tipo IV en todos los casos, apreciándose un aumento del volumen adsorbido progresivo con la concentración que es máximo para la de 0.2 M. Los bucles de histéresis observados son una mezcla de H2 y H3. En la distribución de tamaño de poro se observa en todos los casos una distribución muy ancha (>2-100 nm) con una mayor contribución de los poros de mayor tamaño. También se observa un aumento progresivo del volumen adsorbido con la concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub>. Del mismo modo se aprecia un incremento de la superficie específica, superficie y volumen de mesoporos (Tabla V-. 15) con la concentración de acetato de níquel indicando una mayor deposición de Ni (Tabla V-.1).



**Fig. V- 21. Representación (a) de las isothermas de adsorción de nitrógeno y b) de la distribución de poros de los vidrios comerciales porosos de diferente tamaño de poro impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 0.2\text{M}$ .**

A partir de estos resultados se realizó el estudio en el resto de los vidrios comerciales porosos con un mayor diámetro de poro, empleando únicamente las mejores condiciones de impregnación encontradas para PL5, es decir  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 0.2\text{M}$ ,  $90^\circ\text{C}$  y 48 horas de tiempo de reacción. En la Fig. V- 21 a) y b) están representadas las isothermas y distribución de poro para todos los vidrios comerciales impregnados en las mismas condiciones. En los vidrios de mayor tamaño de poro (PL1, PL2 y PL3) son de tipo II propias de materiales no porosos o macroporosos. Sin embargo, a medida que disminuye el tamaño de poro (PL4 y PL5) pasan a ser de tipo IV con un bucle de histéresis intermedio entre H2 y H3. Cabe destacar la gran diferencia de volumen adsorbido entre el vidrio de menor tamaño de poro (PL5) y el resto, que presentan valores mucho menores (Tabla V-. 15).

Para finalizar, se ha observado que a medida que aumenta el contenido de Ni depositado en el vidrio (Tabla V-1) se generan poros de menor tamaño y por lo tanto, se produce un aumento de la superficie específica con respecto a los vidrios originales. De acuerdo con esto se puede establecer que el vidrio en el cual se observa una mayor cantidad depositada de Ni es el vidrio PL5, que es el de menor tamaño de poro, con las siguientes condiciones de impregnación:  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M, a 90 °C y 48 horas.

Tabla V-. 15 Resumen de adsorción de nitrógeno de la impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  de vidrios comerciales porosos.

Nombre	Superficie(m <sup>2</sup> /g)		Volumen(cm <sup>3</sup> /g)		D. poro (nm)
	Total	Meso	Total	Meso	
Tiempo					
PL5Ni1h	2.9	0.7	0.003	0.002	4.1
PL5Ni6h	2.9	0.8	0.004	0.002	4.8
PL5Ni12h	3.4	2.6	0.012	0.012	14.8
PL5Ni24h	3.9	2.4	0.011	0.010	11.2
PL5Ni48h	8.1	7.0	0.023	0.022	11.5
Concentración Ni(AcO) <sub>2</sub>					
PL5Ni002	3.0	2.2	0.007	0.006	9.2
PL5Ni004	4.0	3.4	0.013	0.012	13.0
PL5Ni01	5.4	4.5	0.016	0.015	12.0
PL5Ni02	8.1	7.0	0.023	0.022	11.5
Tamaño poro					
PL1Ni02	0.2	0.1	0.002	0.001	27.1
PL2Ni02	0.4	0.1	0.001	0.001	9.7
PL3Ni02	0.3	0.2	0.002	0.002	20.6
PL4Ni02	0.9	0.7	0.004	0.004	17.5
PL5Ni02	8.1	7.0	0.023	0.022	11.5

## V.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA.

### V.2.2.1. Difracción de Rayos X.

Debido a la baja deposición observada en la mayoría de los vidrios comerciales después de la impregnación con acetato de níquel sólo fue caracterizada por DRX el vidrio PL5Ni02 que es el que presenta un mayor contenido en Ni (Tabla V-.1). El difractograma de este vidrio ha sido representado en la Fig. V- 22. Tal y como se observó para los vidrios experimentales (Fig. V- 9) se observan una banda muy ancha situada a 22 ° debida al vidrio de silicato y 3 picos mucho menos intensos a 34-36 °, 60 ° y 72 ° debidos a un hidrosilicato de

níquel tipo antigorita  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  sin que se pueda descartar la presencia también montmorillonita  $\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  [345] (Tabla V-. 16). El tamaño de cristalito calculado a partir de la fórmula de Scherrer, (ecuación II.1, del capítulo II) es de 2.8 nm parecido al del vidrio V75NiO2 que era 2.7 nm y que presenta un contenido en Ni similar (Tabla V-.7).

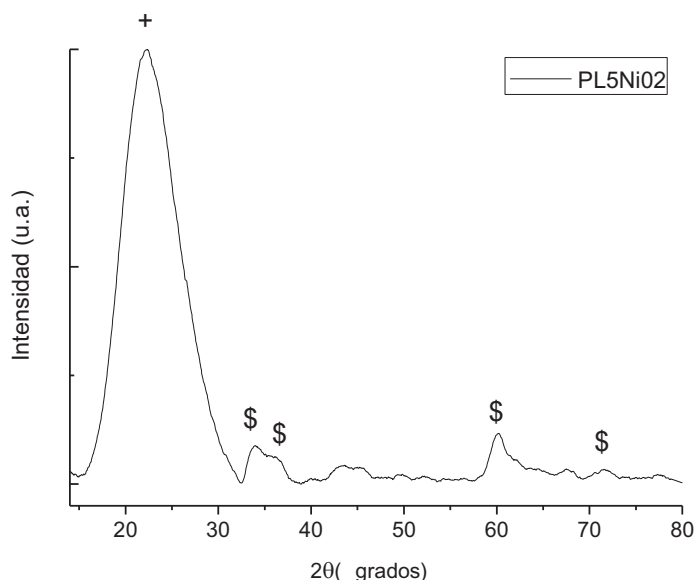


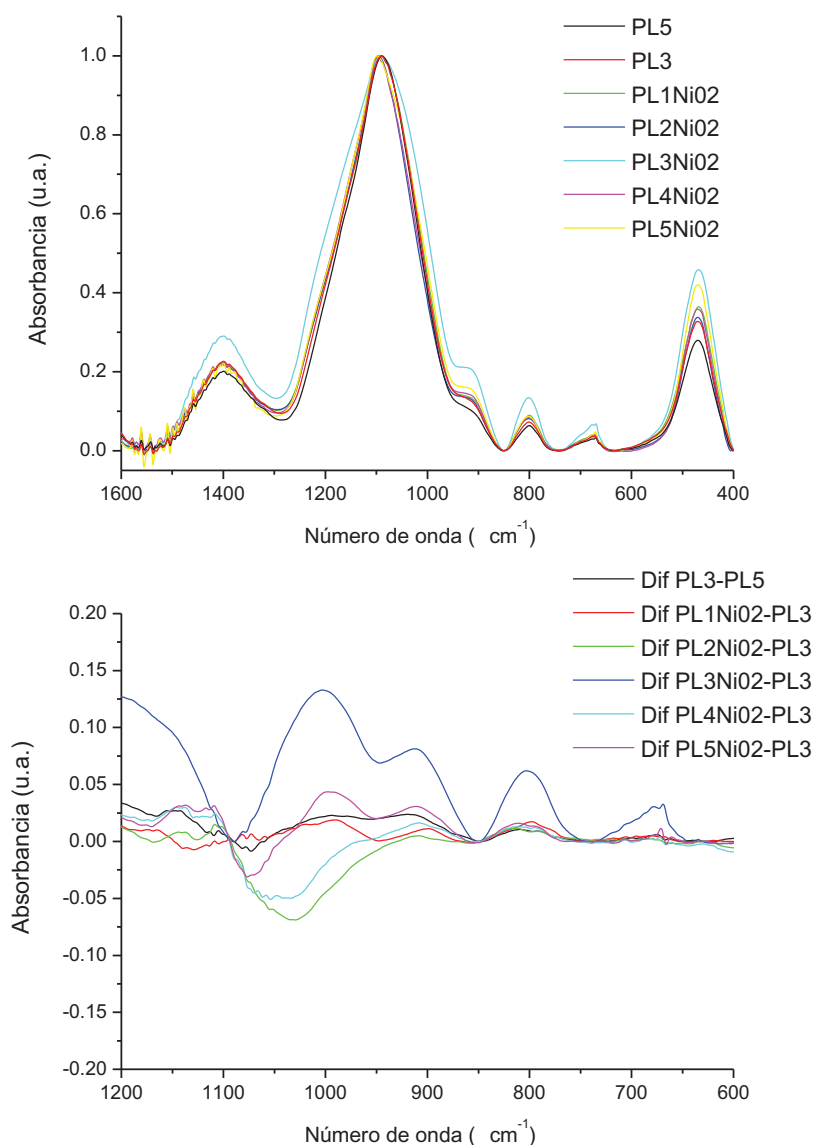
Fig. V- 22 Difractograma de rayos X de PL5NiO2.  $+\text{SiO}_2, \$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

Tabla V-. 16. Posición, distancia entre planos de los picos observados por difracción de rayos X en el vidrio PL5NiO2.

Asignación	Hidrosilicato de Ni				
$\chi_{c1} (^\circ)$	22.37	33.95	36.02	60.20	71.54
$d \chi_{c1} (\text{\AA})$	3.97	2.64	2.49	1.54	1.32

#### V.2.2.2. Espectroscopia infrarroja de transmisión de transformada de Fourier.

Los vidrios comerciales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M se han caracterizado mediante FT-IR. Dado que los espectros de los vidrios comerciales son iguales, se ha utilizado el vidrio PL3 para su comparación con el resto de los impregnados. En la Fig. V- 23 a) y b) se muestran los espectros de cada muestra y las curvas diferencia correspondientes respectivamente. También se realizó la deconvolución de los espectros y los resultados se recogen en la Tabla V-.17.



**Fig. V- 23 Representación a) de los espectros FT-IR de los vidrios comerciales PL3 y PL5 y de los vidrios comerciales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M 90 °C y 48 h y b) los espectros diferencia entre PL3 y PL5 y PL3 y los vidrios impregnados.**

Dado que no se observan prácticamente diferencias entre los distintos espectros de los vidrios comerciales impregnados y sin impregnar, ni tampoco en las deconvoluciones realizadas, se procedió también a realizar diferencias entre los distintos vidrios comerciales (PL3 y PL5) así como entre distintas preparaciones de las pastillas de KBr con las que se habían hecho los espectros. En todos los casos se pudo comprobar que las diferencias entre ellos no son nada apreciables y entran dentro del intervalo de error experimental.

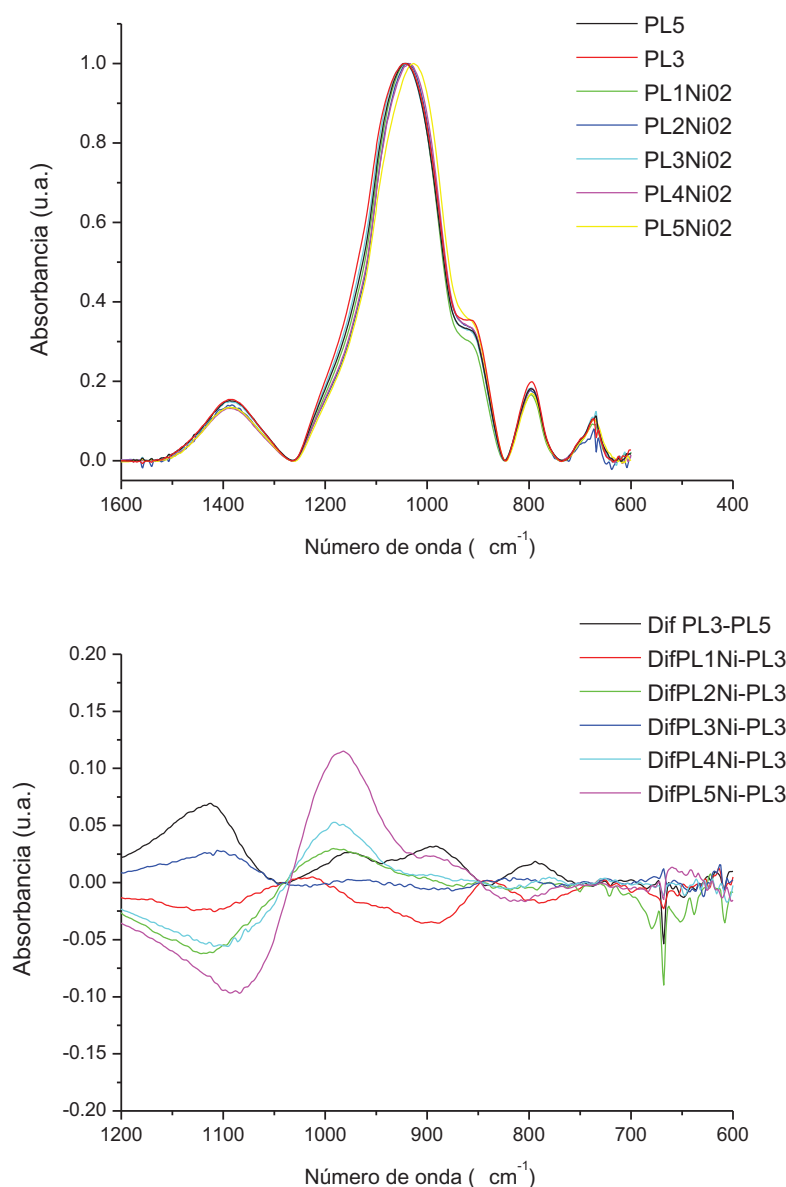
Tabla V-. 17. Deconvolución de los espectros FT-IR entre 1400-600  $\text{cm}^{-1}$  de los vidrios comerciales porosos impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 0.2\text{M}$  90 °C y 48 h y los vidrios no impregnados PL3 y PL5.

Asignación	Posición( $\text{cm}^{-1}$ )	PL3	PL5	PL1Ni	PL2Ni	PL3Ni	PL4Ni	PL5Ni
BO	1400-1401	12.7	12	12.4	13.1	14.4	14.0	12.6
BO	1302-1312	1.5	1.3	1.5	1.2	0.9	0.5	0.6
LO <sub>4</sub>	1222	6.4	5.2	7.4	7.6	9.8	7.1	7.5
LO <sub>6</sub>	1142	30.9	32.4	30.1	31.1	27.9	31.9	30.1
TO <sub>4</sub>	1100-1104	0.7	0.8	0.6	1.4	0.2	1.1	1.1
TO <sub>6</sub>	1070	31.5	33.2	31.1	30.3	25.7	29.2	30.2
BO <sub>4</sub>	1004-1005	9.8	9.6	9.9	8.1	12.2	9.2	10.3
Si-O-B	919-923	4.2	3.4	4.3	4.5	5.4	4.5	5.1
SiO <sub>s</sub>	801-802	1.5	1.4	1.8	1.8	2.4	1.8	1.8
B-O-B	701	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.3	0.3
Si-O-B	673	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.4	0.5

### V.2.2.3. Espectroscopia de reflectancia total atenuada de infrarrojo.

Los vidrios comerciales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 0.2\text{M}$  también fueron caracterizados por ATR. En la Fig.V-24 se muestran los espectros de cada vidrio comercial impregnado así como los de los vidrios PL3 y PL5 no impregnados. Los espectros de los vidrios comerciales son prácticamente idénticos lo que indica que provienen de la misma composición. Sin embargo se observan ligeras diferencias entre el vidrio PL5NiO2 y los demás, con un ligero desplazamiento del máximo a 1050  $\text{cm}^{-1}$  a frecuencias menores y un ligero aumento de la altura a 910  $\text{cm}^{-1}$ , lo que está indicando la formación del hidrosilicato de Ni [345].

Aplicando el método de diferencia de espectros a los vidrios comerciales impregnados frente a PL3 así como entre los propios vidrios comerciales PL3 y PL5 se observó la presencia de una banda de pequeña intensidad a 983  $\text{cm}^{-1}$  en el vidrio PL4NiO2, la cual era de mucho más intensidad en el vidrio PL5NiO2. En este último aparece, además, una pequeña banda a 650  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de la banda a 983  $\text{cm}^{-1}$  está asociada a SiONi y la presencia de la situada a 650  $\text{cm}^{-1}$  está asociada a  $\delta\text{SiONi} + \delta\text{OH}$ , hechos que confirman la presencia de hidrosilicato de níquel en el vidrio PL5NiO2. Sin embargo, para el resto de los vidrios no es posible afirmar que exista SiONi ya que incluso en el vidrio PL4NiO2 dicha banda a 983  $\text{cm}^{-1}$  sólo es ligeramente mayor a la del espectro diferencia entre los vidrios PL5 y PL3 sin impregnar.



**Fig. V- 24 Representación, de los espectros ATR en el intervalo entre 1600-600  $\text{cm}^{-1}$  del vidrio PL3 y de los vidrios comerciales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M, 90 °C, 48h y a su lado los espectros diferencia PL3 y PL5 y PL3 y los vidrios impregnados.**

Es de destacar de nuevo que la técnica de ATR permite distinguir la presencia de  $\text{SiONi}$  para concentraciones superiores a un 3.8% de Ni en el vidrio, resultado que no es posible alcanzar con FT-IR. Este resultado puede ser debido a que la penetración del haz IR en el interior de las partículas es menor en ATR que en FT-IR, por lo que dicha técnica refleja en mayor grado la composición de la superficie que está enriquecida en hidrosilicato de níquel.

Por otro lado, debe ser tenido en cuenta que el hecho de que en los vidrios comerciales sea únicamente detectado mediante una técnica superficial es debido a que el



hidrosilicato de níquel se deposita sobre la superficie de las partículas de vidrio del vidrio PL5 y no en su interior. Para el resto de los vidrios cuyo tamaño es aún mayor la deposición de Ni es mínima y por lo tanto no se detecta ni mediante una técnica superficial como el ATR. Sin embargo, el hecho de que estos vidrios no presenten grupos SiOH hace que la reacción también se produzca en menor medida.

También se ha realizado la deconvolución de estos espectros ATR así como la de los vidrios comerciales PL3 y PL5. Los resultados se recogen en la Tabla V-. 18. En esta Tabla se puede comprobar que para todos los vidrios comerciales impregnados aumentan las áreas de las bandas situadas a 670 y 909  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta\text{OH}+\delta\text{SiONi}$  y  $\text{SiONi}$ , respectivamente, a la vez que aparece una nueva banda a 984  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SiONi}$ ) para el vidrio PL5Ni02, siendo éste último el que más contenido en níquel contiene. Todo ello está de acuerdo con la formación de hidrosilicato de Ni en la superficie de los poros de estos vidrios comerciales.

**Tabla V-. 18. Deconvolución de los espectros ATR entre 1400-600  $\text{cm}^{-1}$  de los vidrios comerciales porosos impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 0.2\text{M}$  90 °C y 48 h y los vidrios no impregnados PL3 y PL5.**

Asignación	Posición( $\text{cm}^{-1}$ )	PL3	PL5	PL1Ni	PL2Ni	PL3Ni	PL4Ni	PL5Ni
BO	1386	8.7	8.4	8	8.2	8.4	7.6	7.8
LO <sub>4</sub>	1203	1.6	1.6	1.6	1.7	1.5	1.8	1.6
LO <sub>6</sub>	1133	15.8	17.9	15.1	13	16.9	12.9	11.6
TO <sub>6</sub>	1041	54.2	51.8	56.8	56.7	53.8	55.4	55.1
SiONi	984	-	-	-	-	-	-	3.3
BO <sub>4</sub>	979	5	5.2	5.2	6.2	4.9	7.1	5
SiO <sup>-</sup> /SiOB	909	8.5	9.1	7.5	8.8	8.3	8.9	9.6
SiO <sub>s</sub>	797	4.2	4.3	3.9	4.1	4.1	4.2	3.8
B-O-B	700	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.4
SiOB+ $\delta\text{OH}+\delta\text{SiONi}$	672	1.4	1.2	1.2	0.7	1.4	1.4	1.7

### **V.3.CONCLUSIONES PARCIALES.**

Se ha llevado a cabo la impregnación de acetato de Ni utilizando vidrios porosos de distinta naturaleza. Por un lado, los vidrios experimentales presentan un tamaño del orden de los nanómetros, mientras que los comerciales son de tamaño superior del orden de los micrómetros. Las conclusiones obtenidas en este Capítulo son las siguientes:

**Vidrios experimentales**

En los vidrios experimentales lixiviados se ha procedido a depositar  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  en distintas concentraciones y como era de esperar, al aumentar la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  en la disolución aumenta la cantidad de Ni depositada. Sin embargo para concentraciones muy pequeñas la cantidad incorporada de Ni es menor del 1%.

1. Existe una relación lineal entre el pH y la cantidad de níquel depositada que permite calcular el contenido de Ni en la superficie de los vidrios.

2. En los vidrios experimentales lixiviados e impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M la cantidad de Ni incorporada aumenta con el tamaño y volumen de poros, siendo muy superior para el vidrio con separación de fases tipo goticular (LV50) ya que su distribución de poros era la más ancha y los poros son más accesibles.

3. La deposición de Ni modifica la porosidad de los vidrios lixiviados. Abajas concentraciones de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  únicamente se recubre la superficie de los vidrios sin modificar prácticamente su porosidad. A concentraciones altas se produce una disminución del tamaño (aparición de microporos para V64, V61 y V50) y volumen de poro que, en algunos casos, debido al alto recubrimiento forma poros tipo cuello de botella.

4. La deposición de Ni en los vidrios con separación de fases interconectada está dirigida por la microestructura del vidrio lixiviado, disminuye tanto el volumen como el tamaño de los poros. Cuando la separación de fases es goticular, la microestructura no dirige la deposición que se produce de forma indiscriminada, los poros más grandes (600 nm) no disminuyen, mientras que los más pequeños sí y como resultado global el volumen de poros también disminuye.

5. La estructura del Ni depositado (según DRX) corresponde a la de un hidrosilicato de níquel mal cristalizado tipo antigorita  $\text{Ni}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  o tipo montmorillonita  $\text{Ni}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . El tamaño del cristal es de orden nanométrico (2.7 a 3.9 nm).

6. Mediante FTIR-ATR-DRIFT se ha demostrado que dicha estructura es tipo antigorita, cuando el vidrio ha sido impregnado con una concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M. Este compuesto indica que la reacción es de tipo precipitación/deposición entre la  $\text{SiO}_2$  amorfa (o  $\text{SiOH}$ ) del vidrio y  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . Además, las técnicas ATR y DRIFT son más sensible a la concentración de Ni en la superficie de estos vidrios.

### Impregnación con Acetato de Níquel

7. En el vidrio LV50 con una estructura porosa más abierta y de distribución de poro más amplia el Ni se deposita tanto en el interior como en la superficie del vidrio, mientras que en los vidrios con separación de fases interconectadas el Ni se deposita en el interior de la estructura porosa. De todos los vidrios estudiados, el vidrio LV61Ni02 es que mayor cantidad de Ni incorpora en el interior de la estructura porosa.

### Vidrios comerciales

8. La deposición de Ni en los vidrios comerciales se incrementa de forma exponencial con la disminución del tamaño de poro de los vidrios ( $PL5 \gg PL4 \approx PL3 \approx PL2 \approx PL1$ ), y en general es mucho menor que en los vidrios experimentales bajo las mismas condiciones.

9. Existe una relación lineal entre el pH y la masa de  $Ni(AcO)_2$  depositada, lo que corrobora que el mecanismo es similar al de los vidrios experimentales.

10. El aumento del contenido en Ni con la temperatura, tiempo y concentración de  $Ni(AcO)_2$  vuelve a corroborar que el principal mecanismo de deposición es un proceso de deposición/precipitación y no de adsorción.

11. Al depositarse Ni el tamaño de los poros disminuye corroborando lo concluido en los vidrios experimentales, esto se observa fundamentalmente para el vidrio PL5.

12. En estos vidrios comerciales se corrobora la formación de antigorita  $(Ni_3(Si_2O_5)(OH)_4)$  con un tamaño de cristal de 2.8nm.

13. Debido a la poca cantidad de Ni depositada y que la deposición del Ni se produce fundamentalmente en la superficie del vidrio, la técnica más sensible para determinar los enlaces Si-O-Ni es el ATR.

## **VI. FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO.**

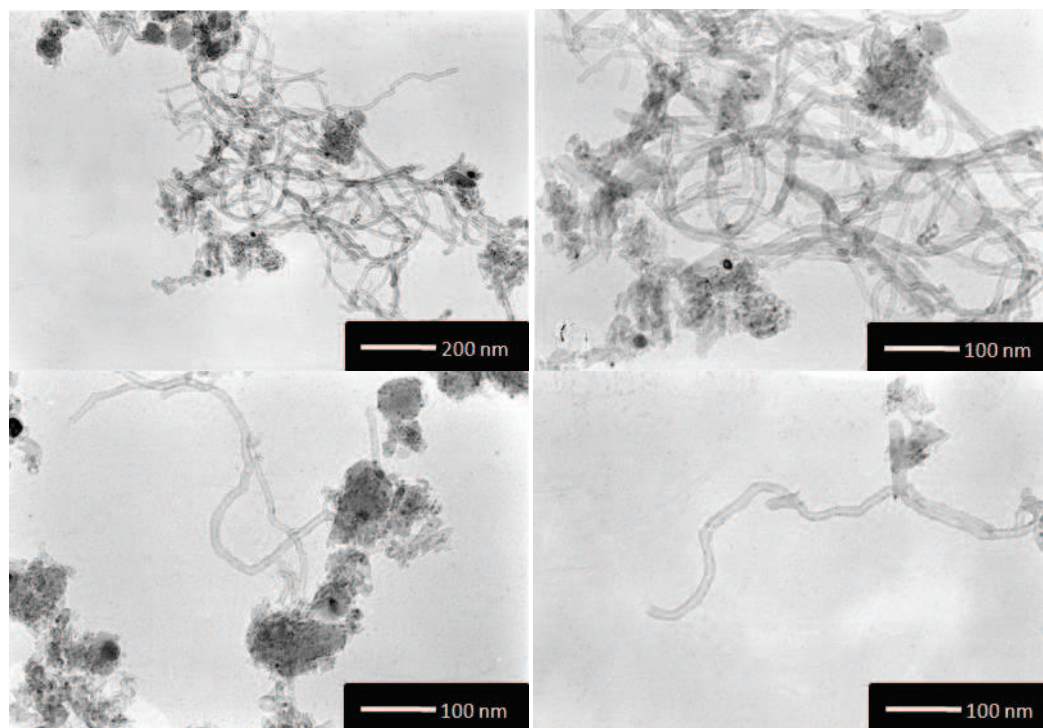
En este Capítulo se va a estudiar la formación de nanofibras de carbono producida por descomposición catalítica de metano a alta temperatura tanto en los vidrios porosos experimentales como en los comerciales estudiados en el Capítulo V. En dicho proceso se produce primero la reducción del hidrosilicato de níquel a níquel metálico, a alta temperatura, gracias a las propiedades reductoras de metano. Posteriormente el níquel metálico actúa como catalizador de la descomposición de metano y de la formación de nanofibras de carbono. El Capítulo se ha dividido en dos partes, en la sección VI.1 se estudia la cinética de reacción para el vidrio experimental V50Ni02 y para el vidrio comercial PL5Ni02 (elegidos ambos entre el resto de vidrios experimentales y comerciales tanto por sus distribuciones de tamaño de poro como por la cantidad de hidrosilicato de Ni formado) y, en la sección VI.2 se estudia la formación de nanofibras de carbono en función del tamaño de poro tanto para todos los vidrios experimentales como comerciales, utilizándose las condiciones prefijadas previamente para los vidrios V50Ni02 y PL5Ni02.

### **VI.1. CINÉTICA DE FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO IN SITU EN LOS VIDRIOS V50Ni02 Y PL5Ni02.**

#### **VI.1.1. CINÉTICA DE FORMACIÓN DE NANOFIBRAS EN EL VIDRIO V50Ni02.**

En este Capítulo VI se han estudiado las principales variables que afectan a la formación de NFC en el vidrio V50Ni02: temperatura, tiempo y relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ . Además también se ha estudiado la influencia del contenido de Ni en el vidrio para lo que se han utilizado los vidrios V50Ni002, V50Ni004 y V50Ni01 en unas condiciones prefijadas para el vidrio V50Ni02. Los experimentos realizados están recogidos en la Tabla II-4, del Capítulo II.

En la mayoría de los casos estudiados se pudo comprobar la formación de nanofibras de carbono. En la Fig. VI- 1 se muestran a modo de ejemplo varias microfotografías obtenidas para el vidrio V50NiO2 tratado a 600 °C durante 3 horas en corriente de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100.



**Fig. VI- 1. Microfotografías de microscopía electrónica de transmisión de las nanofibras de carbono obtenidas después del tratamiento en CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 a 600 °C durante 3 horas en el vidrio V50NiO<sub>2</sub>.**

Desde el punto de vista cualitativo se observa que las fibras poseen un diámetro nanométrico homogéneo y son huecas. Además, no se observa la presencia de partículas de níquel en los extremos, ni en el interior de las fibras. Mediante análisis de imagen se ha determinado que el diámetro promedio de las fibras es de  $11 \pm 3$  nm, el espesor de las paredes externas de  $4 \pm 1$  nm y el de la cavidad interna de  $4 \pm 2$  nm. De acuerdo a los resultados observados, las fibras podían ser nanotubos de pared múltiple o nanofibras de tipo *fishbone*, si bien no se han observado nanotubos de pared simple [132,133,134]. En general, las nanofibras de carbono suelen presentar diámetros superiores [134] a los observados en las fibras obtenidas en esta tesis, por lo que los resultados obtenidos sugieren que puedan ser realmente nanotubos de pared múltiple. En todo caso, ya que la resolución de las microfotografías no permite determinar el ángulo que forman los planos de grafeno con respecto del eje de la fibra, no se puede distinguir con total certidumbre entre los dos tipos de fibras propuestas y, por ello se nombrarán a partir de ahora como nanofibras de carbono

considerando que con este nombre se agrupan tanto los nanotubos de pared múltiple como las nanofibras de carbono tipo *fishbone*.

Finalmente destacar la relación existente entre el tamaño de cristal de Ni antes del tratamiento térmico (Tabla V-7, del capítulo V) y el diámetro de las nanofibras de carbono obtenidas observadas por MET, siendo en el primero de los casos de 3.9 nm y en el segundo de 4 nm.

### VI.1.1.1 Influencia de la temperatura.

En la Tabla VI.1 se recogen las condiciones experimentales utilizadas en este estudio así como la cantidad de carbono y el diámetro de las NFC determinadas por MEB formadas en la superficie del vidrio V50NiO2.

**Tabla VI.- 1 Resumen de los experimentos de formación de NFC realizado en el vidrio V50NiO2 (impregnado con Ni(AcO) 0.2M a varias temperaturas y tiempos y con una relación de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min.**

Nombre	T (°C)	t(h)	C(%)	Diámetro NFC (nm)*
V50NFC500C3h	500	3	0.3	-
V50NFC600C3h	600		8.0	27±6
V50NFC700C3h	700		6.0	27±6
V50NFC800C3h	800		6.5	28±6
V50NFC900C3h	900		11.0	45±8
V50NFC1000C3h	1000		23.4	200±20
V50NFC600C6h	600	6	8.9	-
V50NFC700C6h	700		5.7	-
V50NFC800C6h	800		6.8	-

\*Calculado por microscopía electrónica de barrido

En estos experimentos realizados entre 500 y 1000 °C se pudo comprobar que a 500 °C aún no se producía la deposición de carbono, mientras que a 600 °C se alcanzaba una deposición del 8%. Según la bibliografía [351], la temperatura de reducción de hidrosilicato de níquel con H<sub>2</sub> es más alta cuando dicho catalizador está soportado sobre sílice. Esto es debido a la fuerte interacción entre el soporte y la fase metálica, llegando a superar los 500 °C sin que se produzca la reducción de Ni en experimentos de reducción a temperatura programada en H<sub>2</sub>. Además, la descomposición de CH<sub>4</sub> también se produce a temperaturas superiores a otros hidrocarburos como acetileno con el que se pueden obtener nanofibras de carbono a temperaturas inferiores con el mismo catalizador [352]. Estas dos circunstancias parecen ser la causa de que no se produzca la formación de nanofibras de carbono a 500 °C y sí a 600 °C ya

que se ha superado la temperatura mínima para producir tanto la reducción del hidrosilicato de níquel como la descomposición de  $\text{CH}_4$ .

A la temperatura de 700 °C se produce una disminución del porcentaje de C respecto al obtenido a 600 °C y, a temperaturas superiores dicho porcentaje va aumentando de forma exponencial con la temperatura. La descomposición de  $\text{CH}_4$  en C e  $\text{H}_2$  puede producirse por vía catalítica y por vía no catalítica a temperaturas más elevadas. En la bibliografía ha sido descrito cómo los catalizadores de níquel soportados en una matriz de sílice se desactivan a partir de una temperatura próxima a 700 °C [213], mientras que la descomposición no catalítica de  $\text{CH}_4$  empieza a ser considerable a partir de temperaturas bastante superiores [353,354]. Este hecho explicaría el descenso de C% observado entre 700 °C y 800 °C y el posterior aumento a 900 °C.

Finalmente, también se realizaron experimentos de 6 horas de duración a las temperaturas de 600, 700 y 800 °C obteniéndose porcentajes de C% similares al de 3 horas y en los que también se observa la disminución del %C depositado cuando se pasa de 600 a 700 °C y luego un ligero aumento a 800 °C.

#### **VI.1.1.1.1. Microscopía electrónica de barrido.**

En la Fig. VI- 2 se han expuesto microfotografías obtenidas por MEB del vidrio V50NiO2 sometido a una corriente  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  durante 3 horas a las temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 °C. En la Tabla VI.- 1 se recogen los diámetros de las fibras medidas mediante MEB y el contenido en C de los diferentes tratamientos.

A 500 °C no se observa la presencia de nanofibras de carbono lo que concuerda con el análisis de químico de carbono. A esta temperatura las microfotografías muestran la presencia de estructuras tipo flor que son características de los hidrosilicatos [355,356]. A 600, 700 y 800 °C se observa la presencia de nanofibras de carbono con un diámetro promedio entre 27 a 28 nm. El diámetro medio disminuye en gran medida de 600 a 700 °C y luego aumenta rápidamente a partir de 800 °C hasta que llega a ser de 200 nm en el tratamiento a 1000 °C, cuyas nanofibras están engrosadas por carbono de CVD y tienen forma tipo “bamboo”. En todo caso, los diámetros observados son bastante superiores a los medidos MET lo que es debido al haz de electrones incidente así como a los recogidos para formar la imagen.



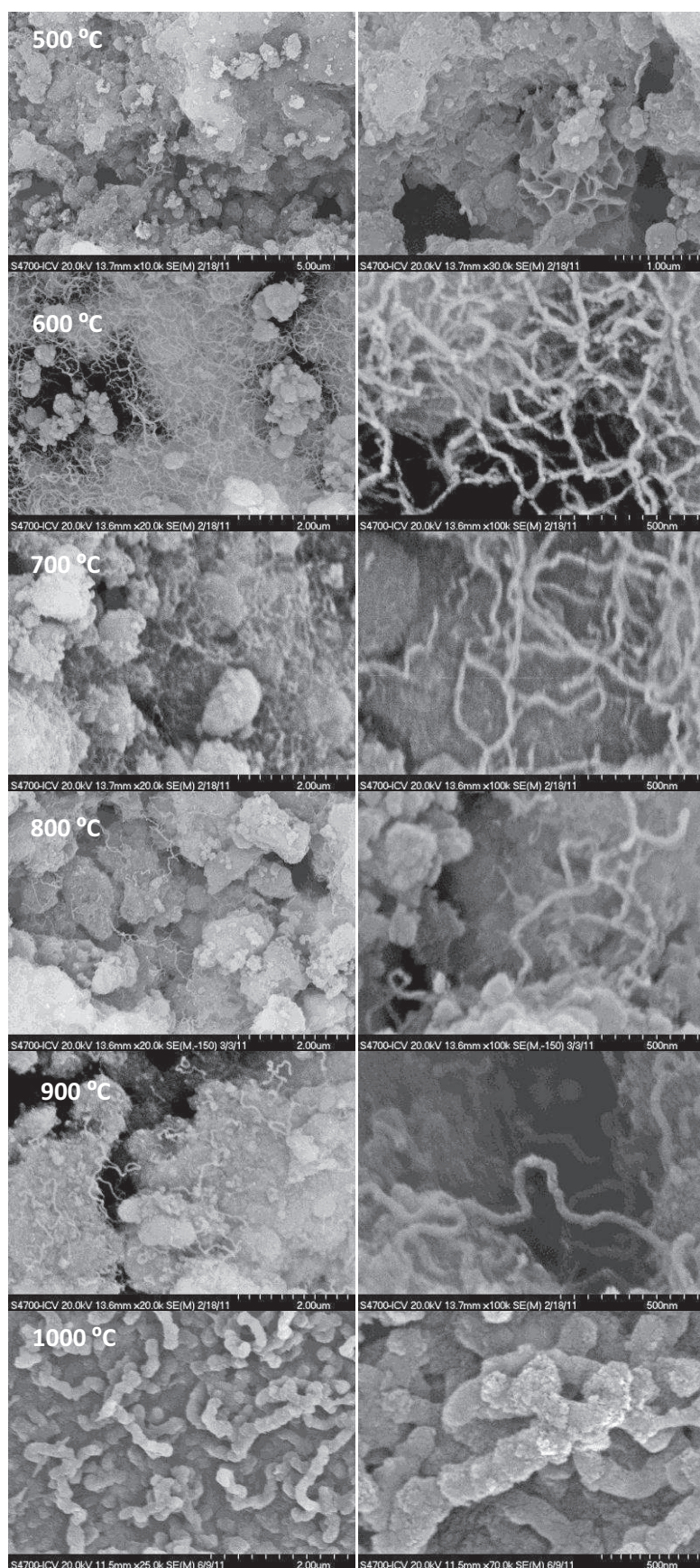


Fig. VI- 2. Microfotografías de MEB del vidrio V50NiO2 sometido a un tratamiento de formación de NFC de 500 a 1000 °C, durante 3 horas y con una relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ .



La longitud de las nanofibras de carbono formadas a 600 °C es difícil de estimar ya que su disposición es similar a la de una red. En el caso de las dos temperaturas superiores las nanofibras se encuentran más dispersas e individualizadas lo que permite estimar su longitud entre 1 y 4 micrómetros. También se aprecia la disminución del número de NFC observado al incrementar la temperatura de 600 a 700 °C lo que coincide con el menor contenido en C. Cuando se aumenta la temperatura de reacción a 900 °C las nanofibras aumentan del diámetro hasta alcanzar los 46 nm de promedio y disminuyen en longitud. Además su número es cualitativamente similar al de 800 °C a pesar de que su contenido en C es casi el doble. Si la densidad de las nanofibras de carbono es similar, el aumento de diámetro de las NFC no puede explicar este aumento de C para una longitud y número parecido lo que indicaría que parte del C no es observable, ya sea porque se encuentre en el interior de las partículas o porque no forme nanofibras y no sea posible distinguirlo del soporte vítreo. A la temperatura de 1000 °C se observan NFC muy gruesas e irregulares de “tipo bambú” de unos 200 nm de diámetro y en las que su superficie ha engrosado muchísimo bien por la deposición de carbono amorfo tipo CVD.

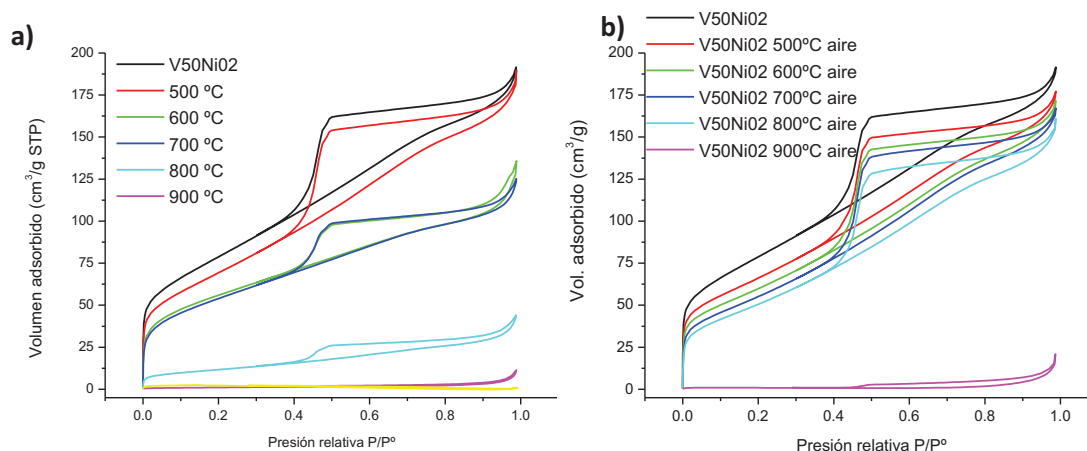
#### **VI.1.1.1.2. Adsorción de nitrógeno.**

En las Fig. VI- 3a, Fig. VI- 4a y Fig. VI- 5a, se han representado las isothermas de adsorción de nitrógeno, la distribución de tamaño de poros y la t-plot, respectivamente del vidrio V50NiO2 una vez sometido a al tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 500 y 1000 °C mientras se hace pasar la corriente de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min durante 3 h. Además también se han representado las isothermas, distribución de tamaño y t-plot (Fig. VI- 3b, Fig. VI- 4b y Fig. VI- 5b) del vidrio V50NiO2 sometido a los mismos tratamientos pero en atmósfera de aire para evaluar así la variación de la porosidad debida a la propia sinterización térmica del vidrio. Tanto para las muestras tratadas en CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> como las tratadas en aire, y al igual que en el vidrio antes del tratamiento térmico, a las temperaturas de 500, 600, 700 y 800°C se observa una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H2 asociado a poros tipo cuello de botella y con un aumento del volumen adsorbido a presiones altas relacionado con la presencia de macroporos.

En los vidrios tratados en CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> se puede comprobar cómo, al aumentar la temperatura, se observa una disminución tanto del volumen adsorbido como de la amplitud del ciclo de histéresis de forma que parece disminuir el número de poros tipo cuello de botella. A 800 °C el volumen adsorbido es bastante menor, se observa todavía una isoterma tipo IV pero el ciclo histéresis se asemeja más al H3 de poros laminares, lo que podría indicar que se

han cerrado los poros tipo cuello de botella con mayor velocidad. Este resultado no tiene lugar cuando los vidrios están tratados en aire, lo que indica que las nanofibras que se están formando en la superficie del vidrio están ocupando el volumen de los poros.

A 900 y 1000°C, tanto para los vidrios tratados en  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  como en aire, las isothermas muestran muy poca adsorción con sólo un ligero aumento a  $P/P^\circ$  mayor de 0.9 lo que podría indicar la presencia de macroporos en unas muestras en general no porosas. Este resultado indica que se han cerrado los poros en el vidrio debido a la sinterización y no a la formación de nanofibras en ellos.

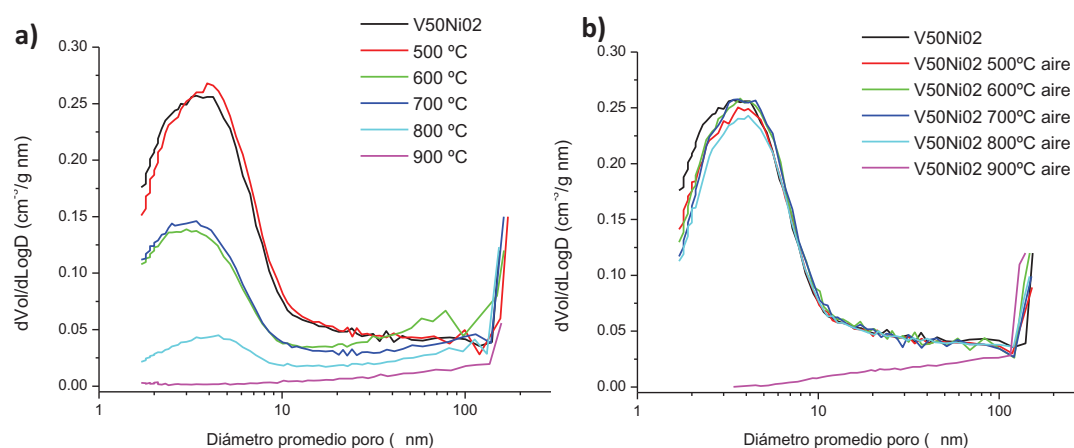


**Fig. VI- 3 a) Isothermas de adsorción de nitrógeno del vidrio V50NiO2 tratado sometido a un tratamiento a diferentes temperaturas entre 500 y 1000 °C durante 3 horas y con una relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . b) isothermas de los mismos tratamientos pero en aire.**

En cuanto a la distribución de tamaño de poros Fig. VI- 4a, el tratamiento a 500 °C en  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  presenta una distribución idéntica a la del vidrio inicial (Fig.V-2 del capítulo V), con una distribución estrecha de 2 a 10 nm y un máximo en 4 nm. A 600 y 700 °C C las distribuciones son bastante parecidas a la anterior pero con una notable disminución en el volumen adsorbido y una ligera disminución del diámetro de poro. Además cabe destacar que en el tratamiento a 600 °C se observa un incremento del volumen adsorbido entre 60 y 80 nm que pudiera ser debido a poros generados por agrupamientos de nanofibras de carbono próximas [357]. A temperaturas más altas, disminuye drásticamente el volumen adsorbido de poros de menos de 10 nm, hasta que no se observan a 900 °C, además se observa un ligero incremento del volumen adsorbido con el diámetro de poro. Sin embargo, en los tratamientos en aire (Fig. VI- 4b) se observa que la distribución de poros es similar hasta 800 °C disminuyendo drásticamente a 900 y 1000 °C. Estos resultados indican de nuevo que las nanofibras formadas van ocupando los poros del vidrio, especialmente en el tratamiento a 600 °C, tratamiento al

cual mediante MEB se observó la máxima concentración de nanofibras. No obstante a 900 °C es la sinterización del vidrio la que produce el cierre de poros.

La presencia de microporos es estudiada mediante el método t-plot (Fig. VI- 5a y b). En los vidrios tratados en aire (Fig. VI- 5b) se aprecia una desviación de la linealidad hacia arriba lo que es indicativo de un material mesoporoso, sin embargo a altos valores de t la desviación es hacia abajo lo que indica que bien existen microporos o bien que los mesoporos de pequeño tamaño se han cerrado. Por otro lado, en los tratamientos térmicos a 600 y 700 °C (Fig. VI- 5a) en los que se han formado NFC se observa una desviación hacia abajo lo que indicaría la presencia de microporos. Éstos podrían originarse por la ocupación de parte del diámetro de los mesoporos dando lugar a una disminución de su tamaño hasta que adquieren ahora el tamaño de microporos. A 800 °C vuelve a observarse una desviación hacia arriba y a mayores temperaturas no hay adsorción lo que indica que los poros se han cerrado.



**Fig. VI- 4 a) Distribución de tamaño de poro del vidrio V50NiO<sub>2</sub> tratado sometido a un tratamiento a diferentes temperaturas entre 500 y 1000 °C durante 3 horas y con una relación de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> de 100:100 cm<sup>3</sup>/min. b) distribución de tamaño de los mismos tratamientos pero en aire.**

En la Tabla VI.- 2 se han recogido los valores de superficie específica BET, superficie y volumen de micro y mesoporos, y además, también se ha determinado el diámetro promedio de poro considerando poros cilíndricos. En dicha Tabla se observa una disminución de la superficie específica a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, sin embargo cuando los tratamientos se realizan en CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> se produce una disminución más intensa que en aire. Esta disminución es más acusada a partir de 600 °C que es cuando se forman NFC. Cuando se evalúa por separado la superficie de micro y mesoporos, se observa

que mientras que en los tratamientos en aire se han cerrado los microporos a la temperatura de 500 °C y ya no se vuelven a observar, en atmósfera de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> cuando se forman NFC a 600 y 700 °C se vuelven a formar microporos y lo que disminuye en mucho mayor grado es la superficie de mesoporos.

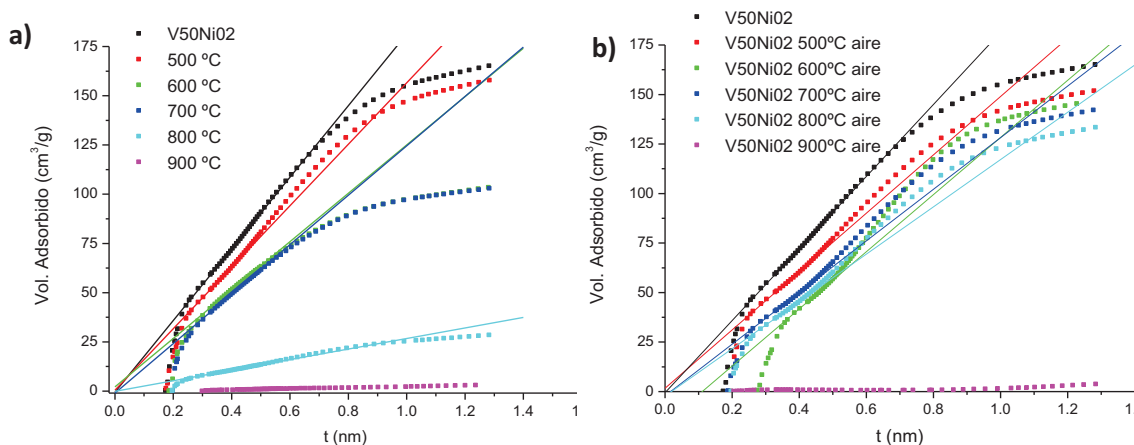


Fig. VI- 5. a) Representación de las t-plot del vidrio V50NiO2 tratado sometido a un tratamiento a diferentes temperaturas entre 500 y 1000 °C durante 3 horas y con una relación de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> de 100:100 cm<sup>3</sup>/min. b) t-plot de los mismos tratamientos pero en aire.

Tabla VI.- 2 Resumen de adsorción de nitrógeno formación de NFC de V50 realizados a diferentes temperaturas del vidrio durante 3 horas y con un flujo de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min. Además también se han recogido los resultados del mismo tratamiento térmico realizado en aire.

T(°C)	Superficie (m <sup>2</sup> /g)			Volumen (cm <sup>3</sup> /g)			D poro promedio (nm)
	BET	Micro	Meso	Total	Micro	Meso	
CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>							
500	255.4	-	189.6	0.29	-	0.24	4.8
600	197.1	83.6	106.4	0.22	0.05	0.15	4.4
700	193.2	84.6	108.7	0.19	0.05	0.13	4.0
800	42.6	-	31.8	0.07	-	0.06	6.4
900	4.0	-	3.0	0.02	-	0.02	17.4
1000	5.1	-		0.00	-	-	-
Aire							
500	244.0	-	177.7	0.27	-	0.21	4.5
600	223.2	-	180.7	0.27	-	0.21	4.8
700	209.2	-	180.8	0.26	-	0.21	4.9
800	193.6	-	167.0	0.25	-	0.20	5.1
900	2.1	-	3.4	0.03	-	0.03	60.3

La variación en el volumen de poros sigue las mismas tendencias observadas en la superficie, con una disminución de volumen mucho más intensa en los tratamientos con formación de NFC y en concreto a 600 y 700 °C debido a que los mesoporos pasan a ser microporos por la formación de las NFC en los propios poros.

El diámetro promedio de poro refleja en cierta medida los cambios observados en el volumen y superficie de poros, así en aire el diámetro aumenta a medida que se incrementa la temperatura, lo que indicaría que los poros más pequeños se cierran más rápido que los más grandes. Por otro lado cuando se forman NFC se observa una disminución del diámetro a los tratamientos de 600 y 700 °C, disminución que está relacionada con la formación de microporos.

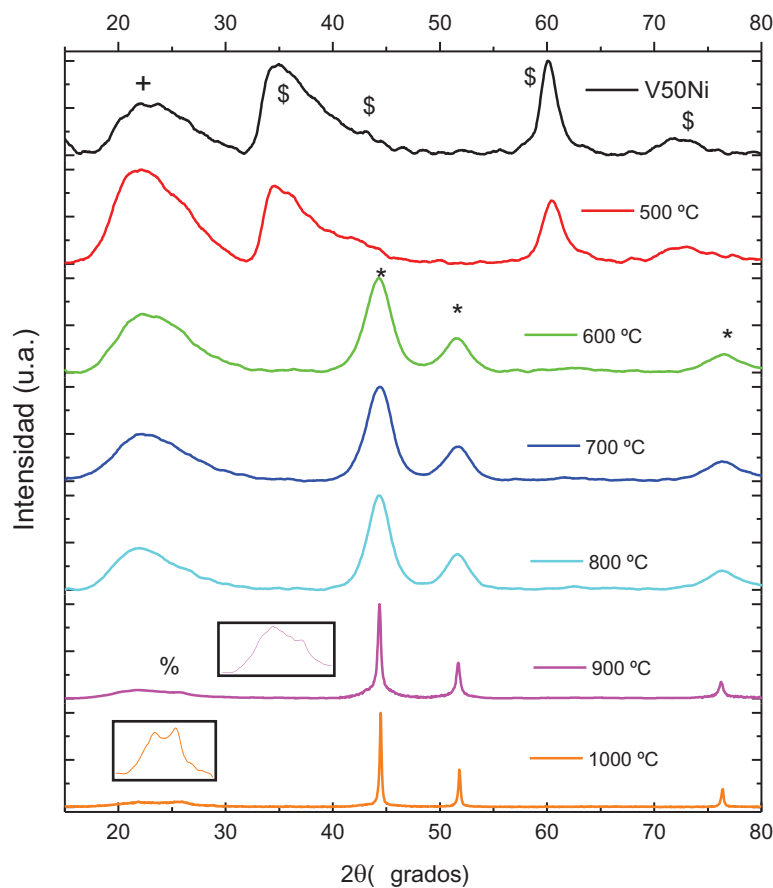
#### **VI.1.1.1.3. Difracción de rayos X.**

En la Fig. VI- 6 se han representado los difractogramas de las diferentes muestras tratadas en  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ , mientras que en la Tabla VI.- 3 se han recogido los valores de las posiciones de los picos observados. A 500 °C, el difractograma presenta los mismos picos que antes del tratamiento térmico, observándose el pico ancho a  $22.16^\circ$  correspondiente a la banda difusa del vidrio así como los picos a 34.28, 36.25, 39.8, 60.53 y  $72.41^\circ$  correspondientes a la difracción del hidrosilicato fundamentalmente tipo antigorita  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  mal cristalizada [338] como se comprobó en el capítulo V (Fig.V-9). Además, el tamaño del cristal es muy semejante a la del vidrio sin tratamiento térmico (3.9 nm), lo que indicaría que no se ha producido un aumento en dicho tamaño.

A partir de 600 °C dejan de observarse los picos debidos a la difracción de hidrosilicato y aparecen los picos correspondientes a Ni metálico (fcc) a  $44.3$ ,  $51.7$  y  $76.5^\circ$  correspondientes a la difracción de los planos (111), (200) y (220) [338]. Al igual que ocurría con el diámetro promedio de las nanofibras de carbono, el tamaño de cristal de Ni, calculado a partir de la aplicación de la ecuación de Scherrer del pico a  $44,3^\circ$ , aumenta ligeramente de 600 a 800 °C y de forma mucho más notable a 900 y 1000 °C. Por el contrario, en los tratamientos a 600, 700 y 800 °C no se observa el pico a  $22.6^\circ$  correspondiente a la difracción (002) relacionado con la distancia entre planos grafénicos de las nanofibras de carbono, mientras que a 900 °C y 1000 °C aparece a  $26$  y  $25.7^\circ$ , respectivamente. En la bibliografía [358] se ha observado que en materiales de baja pureza los difractogramas pueden estar principalmente dominados por los

picos difractados pertenecientes al catalizador. En nuestro caso además hay que considerar otros dos aspectos, la alta relación soporte/NFC en relación con la usual y la presencia de la banda difusa del vidrio la cual se solapa con la difracción más intensa de las NFC a  $22.6^\circ$ .

Por otro lado, en la bibliografía también se han realizado comparaciones entre los difractogramas de grafito, nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, nanofibras de carbono y carbono vítreo, observándose variaciones en la posición y anchura de los picos y con especial interés en la difracción del plano (002) a  $26.6$ ,  $25.9$ ,  $26.2$ ,  $26.2$  y  $24.8^\circ$ , respectivamente. En los tratamientos a  $900^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$ , los picos a  $26$  y  $25.7^\circ$  presentan valores semejantes pero ligeramente menores a los de nanofibras de carbono y nanotubos de pared múltiple lo que podría ser causado también por la presencia de carbono tipo CVD.



**Fig. VI- 6.** Difractogramas de muestras de vidrio V50Ni02 y después de un tratamiento de formación de NFC con una relación metano/nitrógeno, durante 3 horas a  $500$ ,  $600$ ,  $700$ ,  $800$ ,  $900$  y  $1000^\circ\text{C}$ . Picos correspondientes a: + Vidrio; % Carbono tipo grafito; \* Ni metálico; \$ hidrosilicato de níquel tipo antigorita mal cristalizado.

Finalmente destacar la relación existente entre el tamaño de cristal de Ni y el diámetro de las nanofibras de carbono obtenidas (Tabla VI.- 1) observadas mediante MEB. Se puede comprobar cómo entre 600 y 800 °C el tamaño del Ni es próximo a 3 nm y el de las nanofibras está entre 25 y 30 nm, mientras que a 900 y 1000 °C el tamaño de cristal de Ni aumenta en gran medida y lo mismo ocurre con el de las nanofibras de carbono. Sin embargo, aún más interesante es la similitud entre el tamaño del hueco (descontadas las paredes) de las nanofibras observadas por MET (Fig. VI- 1) y el tamaño del cristal de Ni, siendo en el primero de los casos de 2.5 nm y en el segundo de 4 nm.

**Tabla VI.- 3 Resumen de los datos obtenidos de los difractogramas de los vidrios impregnados con Acetato de níquel y compuestos de referencia utilizados para la interpretación de los resultados.**

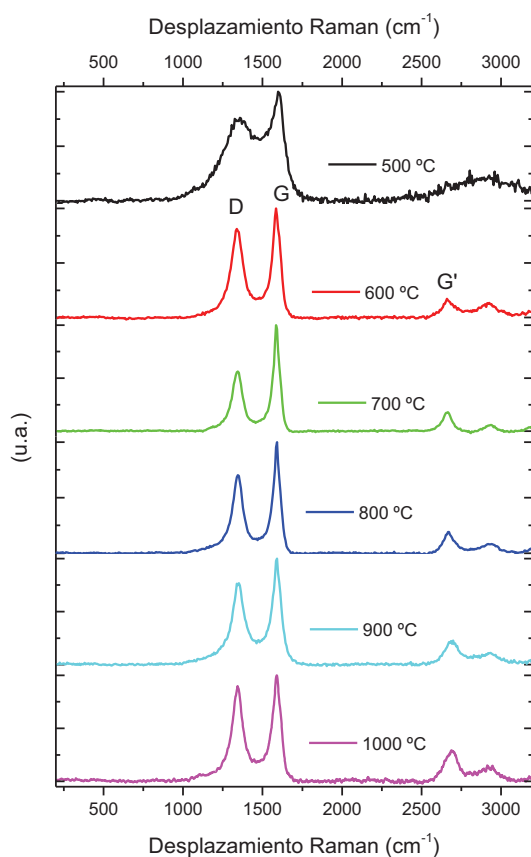
T (°C)	V50Ni02	500	600	700	800	900	1000	Ref. [342]	
								EuroN1	Ni
$\alpha_1$ (°)	22.26	22.16	22.21	22.25	22.10	21.80	21.90		
$d \alpha_1$ (Å)	3.99	4.01	4.00	3.99	4.02	4.07	4.05	4.04	
$\alpha_{1b}$ (°) **						26.03	25.66		
$d \alpha_{1b}$ (Å) **						3.42	3.47		
$\alpha_2$ (°)	34.27	34.28	44.25	44.32	44.31	44.35	44.47		
$d \alpha_2$ (Å)	2.61	2.61	2.04	2.04	2.04	2.04	2.03	2.64	2.04
$\alpha_{2b}$ (°)	36.18	36.15							
$d \alpha_{2b}$	2.48	2.48						2.56	
$\alpha_{2c}$ (°)	39.80	39.80							
$d \alpha_{2c}$ (Å)	2.26	2.26							
$\alpha_3$ (°)	60.10	60.53	51.69	51.77	51.71	51.70	51.82		
$d \alpha_3$ (Å)	1.54	1.53	1.77	1.76	1.77	1.77	1.76	1.54	1.76
$\alpha_4$ (°)	72.41	72.41	76.55	76.49	76.45	76.24	76.36		
$d \alpha_4$ (Å)	1.30	1.30	1.24	1.24	1.24	1.25	1.25	1.31	1.25
<b>Tamaño Cristalito (nm)</b> <b>Pico 1.53 o 2.04</b>	3.9	3.1	2.5	2.6	3.0	18.4	36.7	(2.09)*	

\*El catalizador fue reducido y reoxidado de forma que lo se midió en este caso no fue el hidrosilicato si no óxido de níquel. \*\* Carbono.

#### VI.1.1.1.4. Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman de los vidrios V50Ni02 tratados a diferentes temperaturas se muestran en la Fig. VI- 7. Debido a la gran intensidad de las señales Raman de los materiales que contienen carbono en relación con los de sílice u otros óxidos inorgánicos los espectros

están dominados por las bandas correspondientes a las nanofibras de carbono formadas. En estos espectros aparecen los picos característicos de los materiales de carbono situados a 1350, 1580 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  denominados como D, G y G', respectivamente. El pico D está asociado con defectos en la estructura como pueden ser enlaces  $\text{sp}^3$  del carbono o enlaces rotos  $\text{sp}^2$ . El pico G se relaciona con enlaces  $\text{sp}^2$  entre átomos de carbono presentes en las láminas cristalinas de grafeno. Por último el pico G' está asociado a la dispersión de la vibración inelástica del fonón generado y es muy sensible al incremento en la densidad de defectos [359]. Además, también se pueden observar otra banda a 2930  $\text{cm}^{-1}$  que se ha sugerido ser una banda de combinación de los picos D y G [360]. En la Tabla VI.- 4 se han resumido los resultados observados en los espectros Raman. El cociente de las intensidades de los picos D y G denominado índice de grafitización ( $I_D/I_G$ ) se ha utilizado habitualmente para evaluar el grado de cristalinidad de nanotubos y nanofibras de carbono. A menor valor de  $I_D/I_G$  mayor cristalinidad. Además, la variación en la posición y anchura de los picos D y G también ha permitido diferenciar entre nanotubos y nanofibras de carbono de otros materiales como grafito, fullerenos y carbono negro [359,361,362].



**Fig. VI- 7 Espectros Raman de los tratamientos de formación de NFC de V50Ni02 a diferente temperatura durante 3 horas y con una relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ .**



En la Fig. VI- 7 se observa que a 500 °C, a pesar de que el contenido en carbono es sólo del 0.36% aparecen las bandas D y G. A mayores temperaturas se observan las bandas D, G y G', las cuales son mucho más estrechas que las del tratamiento a 500 °C pero presentan frecuencias similares. De 600 a 700 °C disminuyen el índice de grafitización y la anchura de la semialtura de las bandas G y D, lo que puede ser debido a que en este intervalo de temperaturas las nanofibras de carbono formadas aumentan en cristalinidad. Sin embargo, a temperaturas superiores aumentan tanto el índice de grafitización como la anchura de semialtura de la banda G y D debido a que empieza a predominar la descomposición no catalítica de metano que favorece una formación de C menos cristalino.

**Tabla VI.- 4. Resumen de los resultados observados por espectroscopía Raman de los tratamientos de formación de NFC de V50Ni02 a diferente temperatura durante 3 horas y con un flujo de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min.**

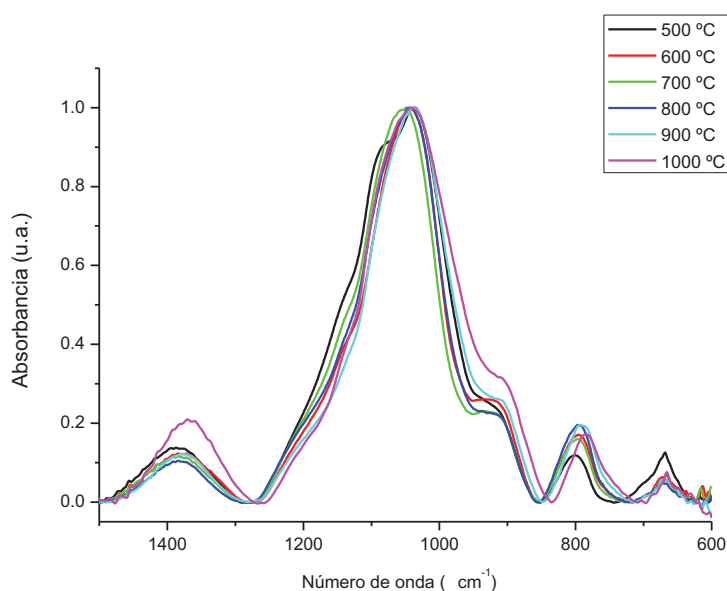
T (°C)	500	600	700	800	900	1000
D (cm <sup>-1</sup> )	1358	1340	1341	1344	1348	1344
D (FWHM) (cm <sup>-1</sup> )	250	93	77	84	108	87
G (cm <sup>-1</sup> )	1598	1586	1587	1588	1588	1590
G (FWHM) (cm <sup>-1</sup> )	91	55	44	50	63	61
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	0.76	0.81	0.57	0.71	0.77	0.90

#### **VI.1.1.1.5. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.**

En la Fig. VI- 8 se han representado los espectros ATR de los tratamientos realizados en atmósfera de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas. Dado que el carbono no se puede observar mediante ATR (IR) el uso de esta técnica permitirá, a diferencia de la espectroscopía Raman, el seguimiento del catalizador de Ni así como la superficie del vidrio durante la formación de las nanofibras de carbono.

En el espectro del vidrio tratado a 500 °C el espectro presenta un perfil muy similar al del vidrio V50Ni02 con las bandas asociadas al hidrosilicato de níquel (hombro a 1070 cm<sup>-1</sup> y aumento de la altura de la banda a 670 cm<sup>-1</sup>). Cuando se deconvoluciona el espectro se observa una disminución de los grupos SiOB y en menor medida de los grupos SiOH/SiO<sup>-</sup> y un incremento de LO<sub>6</sub> con respecto al vidrio V50Ni02.

A partir de 600 °C se produce la reducción de  $\text{Ni}^{+2}$  del hidrosilicato a Ni metálico lo que se manifiesta en que los espectros dejan de mostrar el hombro a 1070  $\text{cm}^{-1}$  y disminuye la intensidad de la banda a 670  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros se asemejan en este caso al vidrio LV50 (Fig.IV-9 del Capítulo IV) pero con un desplazamiento del máximo situado a 1055  $\text{cm}^{-1}$  a frecuencias menores. Los espectros de los tratamientos a 600, 700 y 800 °C son bastante similares entre sí, sin embargo a 900, y en mayor grado a 1000 °C, se produce un desplazamiento general de casi todas las bandas a frecuencias menores. Además, cuando se realiza la deconvolución de estos espectros, de acuerdo a la asignación utilizada para LV50, se observa también un cambio de tendencia en la intensidad de las bandas SiOB, SiOH/SiO<sup>-</sup>, y BO las cuales disminuyen su intensidad al tratar de 600 a 800 °C y aumentan a partir del tratamiento a 900 °C. Este resultado tiene que ser debido al proceso de sinterización que tiene lugar a la temperatura de 900 °C.

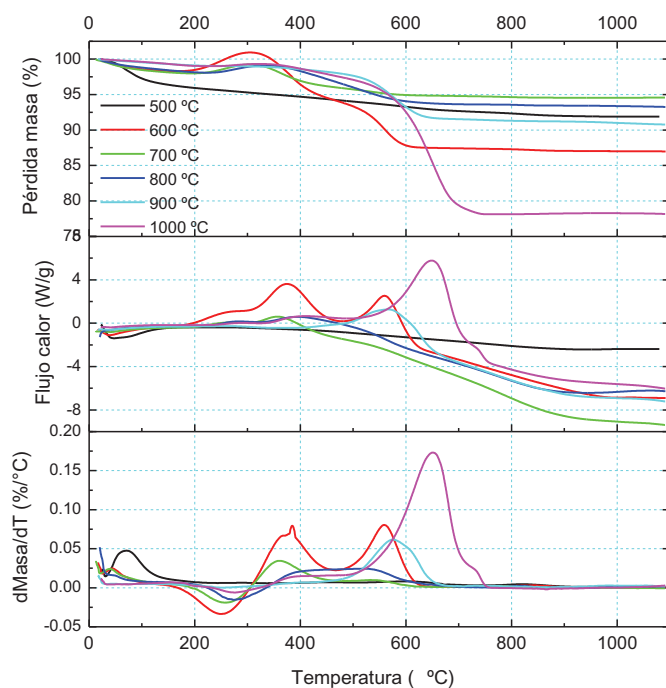


**Fig. VI- 8. Espectros ATR de los tratamientos de formación de NFC en V50NiO2 en función de la temperatura.**

#### **VI.1.1.1.6. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.**

Mediante el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido se ha estudiado la oxidación en aire de las nanofibras de carbono formadas in situ obtenidas en los tratamientos térmicos del vidrio V50NiO2 anteriores, Fig. VI- 9. En varios trabajos el análisis termogravimétrico ha sido utilizado en conjunción con otras técnicas como Raman, MET, MEB para evaluar el grado de pureza de nanotubos y nanofibras de carbono cuando se aplican métodos de purificación de las mismas [359,363,364,365]. La diferente temperatura de oxidación de los diferentes tipos de carbono: amorfo, nanotubos y nanofibras de carbono, carbono grafitico o carbono menos ordenado como carbono negro, permite determinar la

fracción de nanofibras con respecto del resto de las impurezas que pudieran presentar y evaluar, por tanto, su pureza. En dichos estudios se observó que la eliminación del carbono amorfo y del catalizador metálico de las nanotubos de carbono producía un aumento de la temperatura de degradación frente a la oxidación así como la desaparición del residuo de catalizador que quedaba después de la oxidación completa del carbono.



**Fig. VI- 9. TG-DSC en aire en los tratamientos a diferente temperatura para la formación de NFC en el vidrio V50Ni02.**

El análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial de los vidrios V50Ni02 en los que se han formado NFC se muestran en la Fig. VI- 9. En el vidrio tratado a 500 °C no se observan procesos exótermicos lo que concuerda con que el muy bajo contenido de C observado (0.4 %). Además, hay una pérdida de masa continua en la que aparecen diversos máximos en la representación de la derivada que puedan indicar diversos procesos de pérdida de H<sub>2</sub>O, (una gran pérdida inicial debida a la evaporación y una pérdida más o menos continua con un máximo en la derivada de pérdida de peso a 450 °C).

En los vidrios tratados desde 600 a 1000 °C se observan varios procesos exótermicos asociados tanto a la oxidación de Ni metálico a NiO (entre 250-270 °C, en algunos casos con incremento neto de la masa cuando no es compensado por pérdida de H<sub>2</sub>O), como a las oxidaciones del C amorfo y/o condensación de silanoles y degradación de material carbonoso por parte de estos (entre 380-416 °C) o del C de nanotubos o nanofibras de carbono (entre

520-575°C). En el caso del vidrio tratado a 1000 °C la oxidación del C de nanofibras de carbono tipo bambu y C tipo CVD se observa a 649 °C.

Los datos de estos análisis están recogidos en la Tabla VI.- 5. En el vidrio tratado a 600 °C la mayor pérdida de masa (entre 520-575°C) es debida al mayor porcentaje de C asociado con NFC como se observaba por MEB, sin embargo esta pérdida disminuye en el vidrio tratado a 700 °C y aumenta para los vidrios tratados a mayores temperaturas. A 900 °C el porcentaje de C de NFC es similar al de 600 °C, lo que puede ser debido a un menor número de NFC pero de mayor diámetro tal y como se había observado por MEB y posiblemente a la presencia de C tipo CVD. A 1000 °C se observaba por microscopía la deposición de nanobribras de carbono tipo *bambú* de mucho mayor diámetro que en los anteriores tratamientos y en los que se observa la formación de C de CVD lo que coincide con un importante desplazamiento de la temperatura de oxidación de C a 649 °C.

Cabe destacar de la Tabla VI.- 5, la pérdida total de masa en el tratamiento a 600 °C, que es superior a la del contenido en C determinado. Tal y como se ha comentado anteriormente en el intervalo entre 300-500 °C también pueden estar incluidas las reacciones de condensación de grupos silanoles así como la degradación de C amorfo o NFC por parte de éstos lo que estaría aumentando el porcentaje entre estas temperaturas [366].

**Tabla VI.- 5. Resumen de los resultados observados por TG-DSC en los tratamientos a diferente temperatura para la formación de NFC en el vidrio V50Ni02.**

T	C	Pico DTG	pérdida masa	Pico DTG	pérdida masa	Pico DTG	pérdida masa	Pérdida Masa Total(%)
(°C)	%C	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	
500	0.4	71*	4.3*	450*	3.0*	-	-	7.8
600	8.0	251	-2.6	384	6.6	559	6.8	13.4
700	6.0	260	-1.3	360	3.1	533	1.3	4.4
800	6.5	274	-1.0	390	2.3	518	3.2	5.5
900	11.0	256	0.1	398	0.7	575	6.7	7.4
1000	23.4	274	-0.3	416	2.0	649	18.2	20.2

(\*) No es el mismo proceso que cuando se forman NFC

Por otro lado, en la bibliografía, (Itkis *et al* [367,368]) se ha intentado relacionar los espectros Raman de nanotubos de carbono de pared simple y el incremento de la fracción oxidada correspondiente a C de NTC con respecto del C amorfo. En nuestro caso, parece por el contrario que el índice de grafitización calculado por Raman, no disminuye cuando se incrementa la fracción oxidada entre 520-570 °C correspondiente a C NFC más resistentes a la oxidación. En el trabajo de Itkis se observaban dos máximos de derivada de DTG a 349 °C y 418

°C, asociados a C amorfo y C de NTC, lo que al compararse con los resultados observados en la memoria sugiere que parte de lo que se considera como C amorfo sea en realidad también C de tipo NTC, por ejemplo en el tratamiento a 700 °C, y en los tratamientos de 900 y 1000 °C parte del C de NFC (575-649 °C) sea debido a la oxidación de carbono depositado por descomposición no catalítica, C tipo CVD, que pese a ser bastante amorfo es más resistente a la oxidación.

En cualquier caso, de acuerdo con todos los experimentos realizados parece que la temperatura de 600 °C es la más adecuada para formar NFC en cuanto a la cantidad, tamaño y cristalinidad de estas en el vidrio V5002Ni.

### **VI.1.1.2 Influencia del tiempo.**

La siguiente variable estudiada es la influencia del tiempo una vez seleccionada la temperatura a la que se ha observado una mayor formación de NFC en el vidrio V50Ni02, en el apartado anterior (sección VI-1.1.1). En la Tabla VI.- 6 se recogen los experimentos llevados a cabo donde se ha variado el tiempo desde 1 a 9 horas a la temperatura de 600 °C. En dicha tabla también se recoge el contenido en carbono después del tratamiento. Después de 1 hora de reacción el contenido en carbono es del 9 %, este contenido aumenta y disminuye ligeramente independientemente del tiempo de reacción considerándose estas variaciones despreciables. Además estos resultados pueden sugerir que la reducción de Ni y la descomposición de CH<sub>4</sub> se ha producido a la hora de reacción y que se mantiene a tiempos mayores, sin que se aprecie el envenenamiento del catalizador.

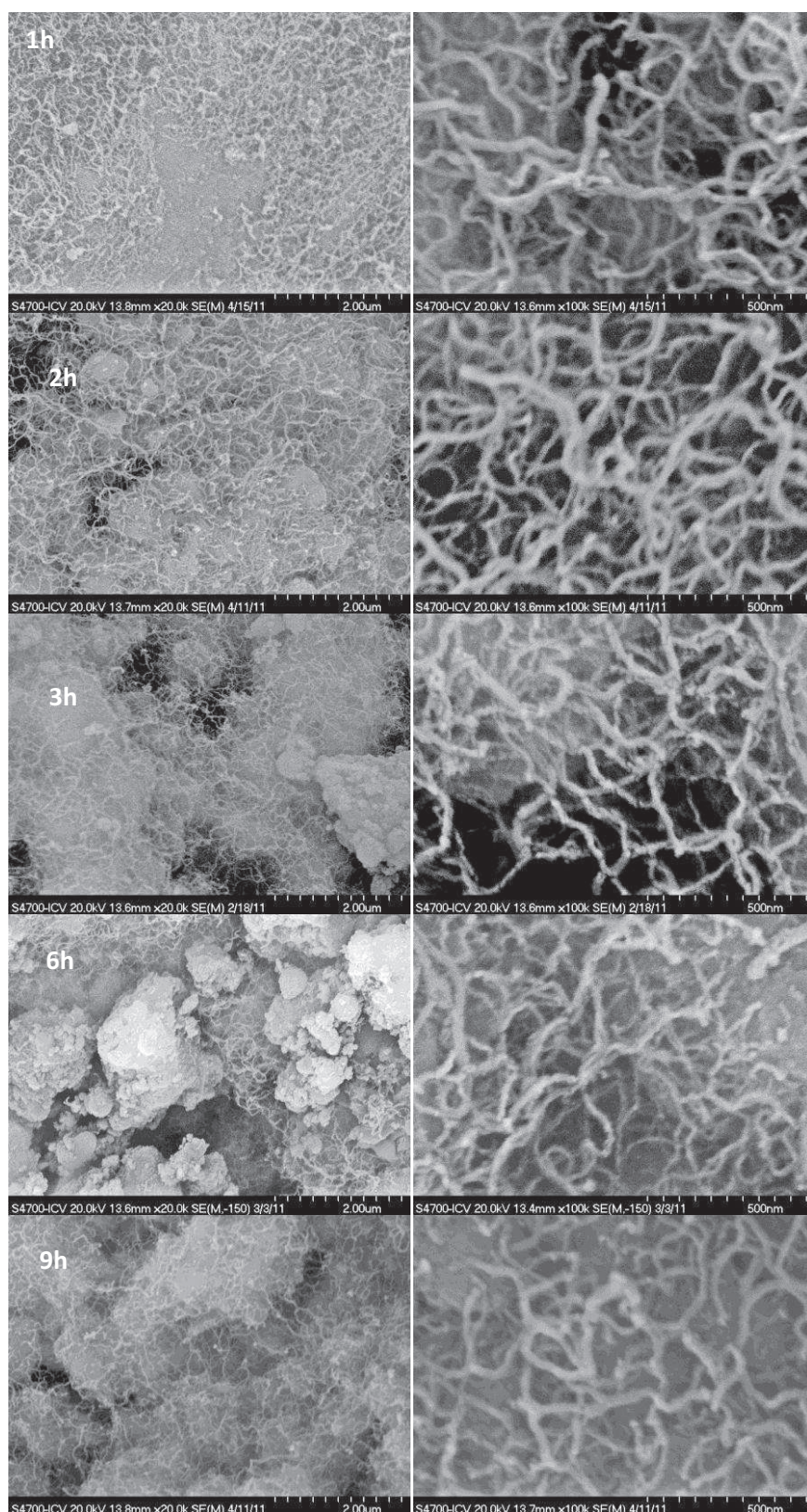
**Tabla VI.- 6. Experimentos de formación de NFC en el vidrio V50Ni a diferentes tiempos de reacción.**

Nombre	Ni(AcO) <sub>2</sub>	T (°C)	T (h)	Relación CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	C (%)	Diámetro (nm)
V50C600C1h	0.2 M 90 °C 48 h	600	1	100/100	9.0	26 ± 6
V50C600C2h			2		10.2	24 ± 6
V50C600C3h			3		8.0	27 ± 6
V50C600C6h			6		8.9	25 ± 6
V50C600C9h			9		8.0	25 ± 6

#### **VI.1.1.2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.**

En la Fig. VI- 10 se han recogidos algunas microfotografías de la formación de NFC en el vidrio V50Ni02 donde se ha variado el tiempo de reacción durante 1, 2, 3, 6 y 9 horas manteniéndose fijas la temperatura (600 °C) y la relación CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> (100:100 cm<sup>3</sup>/min).





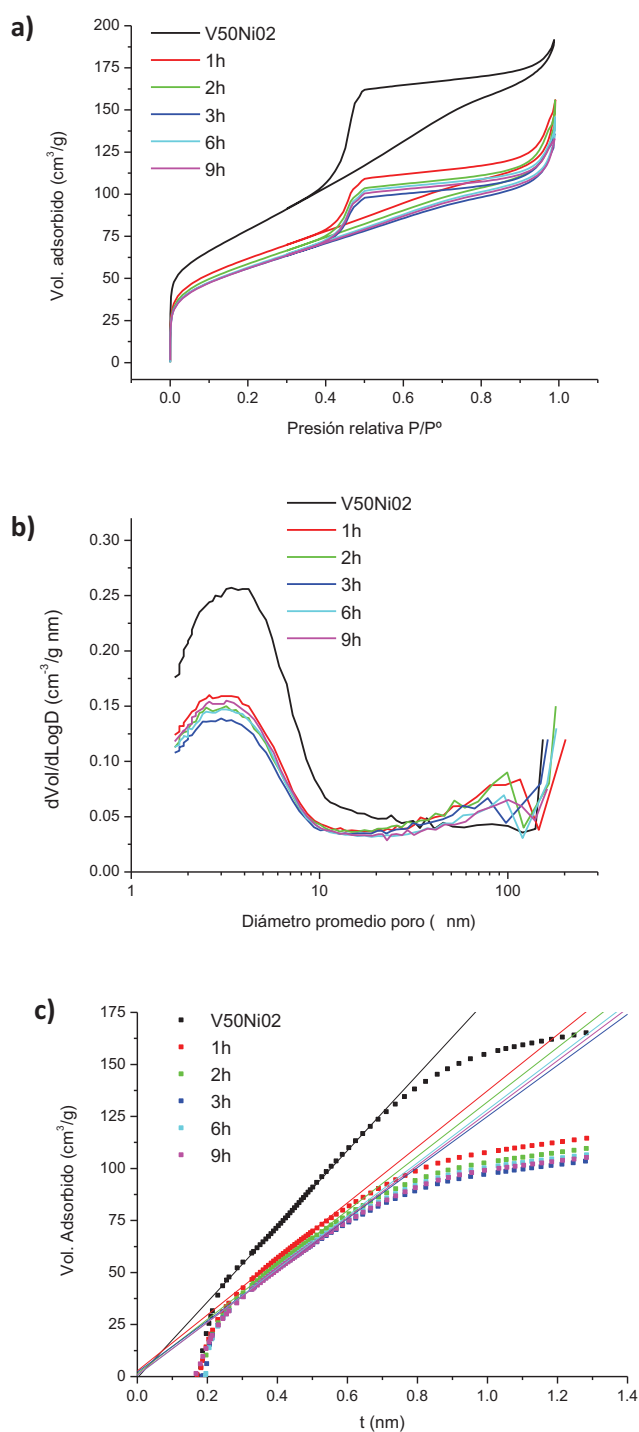
**Fig. VI- 10.** Microfotografías de MEB del vidrio V50NiO2 sometido a un tratamiento de formación de nanofibras de carbono mediante la aplicación de un flujo de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ , a 600 °C a varios tiempos de reacción.

En todos estos tratamientos se observan imágenes parecidas de NFC, donde el diámetro presenta ligeras variaciones desde de 24 a 27 nm (Tabla VI.- 6). Tal y como puede apreciarse para todos los tiempos de reacción, aparentemente, las NFC son iguales en morfología y tamaño, esto además coincide con el hecho de que el contenido en carbono sea prácticamente igual para todos los tiempos estudiados. En todos los casos se observa que la formación de NFC ha producido por toda la superficie del vidrio, confirmando que tanto la deposición como la reducción del catalizador han sido homogéneas.

#### **VI.1.1.2.2. Adsorción de nitrógeno.**

La evolución de la porosidad cuando se ha variado el tiempo de reacción desde 1 hasta 9 horas (600 °C y CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min) se ha seguido mediante adsorción de nitrógeno, en la Fig. VI- 11 están recogidas (a) las isothermas, (b) distribuciones de poro y (c) t-plot para cada una de las muestras.

En todos los casos se observa una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis H2, lo que indicaría la presencia de poros tipo cuello de botella (Fig. VI- 11(a)), cabe destacar que el volumen adsorbido disminuye con respecto al vidrio original debido a la formación de NFC, y se mantiene prácticamente constante independientemente del tiempo de reacción. En cuanto a la distribución de poros (Fig. VI- 11 (b)) todas las isothermas muestran una distribución estrecha de 2 a 10 nm con un máximo a 4 nm así como una pequeña cantidad de poros a partir de 50 nm, que podría ser debida a porosidad entre las propias NFC. Tal y como puede observarse la cantidad de poros se ha reducido con respecto al vidrio original debido de nuevo a la formación de NFC. De acuerdo a la representación del t-plot (Fig. VI- 11 (c)), en todas las muestras se aprecia una desviación hacia abajo de la linealidad lo que indica la presencia de microporos.



**Fig. VI- 11 (a) Isotermas, (b) distribución de tamaño de poros y (c) t-plot de V50NiO2 tratado con un flujo de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> de 100:100 cm<sup>3</sup>/min, 600 °C a diferentes tiempos de reacción.**

Los valores calculados de superficie específica, superficie y volumen tanto totales como de meso y microporos, así como el diámetro promedio de poro están recogidos en la Tabla VI.- 7. A partir de estos resultados, se observa una disminución de todos los parámetros,



es decir, superficie específica, superficie y volumen tanto totales y de meso y microporos de los vidrios después del tratamiento con respecto del vidrio original V50Ni02, independientemente del tiempo de reacción. Todo esto debe ser debido tanto a la formación de NFC como probablemente al comienzo de la sinterización de la matriz vítrea. Cabe destacar que entre los vidrios tratados a diferentes tiempos no se observan prácticamente diferencias.

**Tabla VI.- 7 Resumen de adsorción de nitrógeno de formación de NFC de V50 realizados a diferentes tiempos a 600 °C y con un flujo de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min.**

t(h)	Superficie (m <sup>2</sup> /g)			Volumen (cm <sup>3</sup> /g)			D poro (nm)
	Total	Micro	Meso	Total	Micro	Meso	
<b>V50Ni02</b>	286.1	90.2	191.3	0.30	0.08	0.22	4.1
<b>1</b>	217.1	87.3	120.9	0.24	0.07	0.17	4.4
<b>2</b>	207.2	86.4	115.7	0.24	0.06	0.17	4.7
<b>3</b>	197.1	83.6	106.4	0.22	0.05	0.15	4.4
<b>6</b>	200.5	86.9	110.5	0.23	0.06	0.16	4.5
<b>9</b>	198.3	80.0	117.5	0.21	0.05	0.15	4.1

#### **VI.1.1.2.3. Espectroscopía Raman.**

Los espectros Raman de los tratamientos del vidrio V50Ni02 en los que se ha variado el tiempo de reacción se han representado en la Tabla VI.- 8. Al igual que ocurría en los tratamientos a diferente temperatura se observan las bandas D, G y G' asociadas a NFC. Los desplazamientos de las bandas D y G son muy similares, sin embargo se aprecia un ligero estrechamiento de ambas bandas a medida que aumenta el tiempo de reacción, resultado que es más apreciable para el tiempo mayor (Tabla VI.- 8). Este estrechamiento en la banda G está relacionado con el índice de grafitización por lo que éste disminuye a medida que aumenta el tiempo de reacción. Por lo tanto, atendiendo a los resultados de análisis químico, MEB, adsorción de nitrógeno y espectroscopía Raman puede concluirse que para los tiempos de reacción estudiados no se aprecia variación en la cantidad de nanofibras formadas ni en la microestructura del material final, sin embargo si se aprecia que aumenta la cristalinidad de las NFC . Sin embargo, a partir de 3 horas de reacción este aumento de cristalinidad no justifica que se siga aumentando el tiempo de reacción.

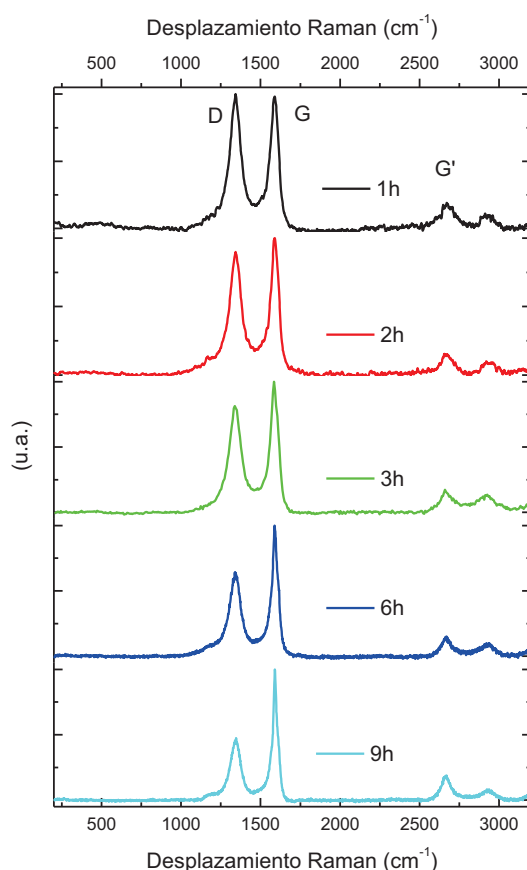


Fig. VI- 12 Espectros Raman del vidrio V50Ni02 tratado a 600 °C con un flujo de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min y diferentes tiempos de reacción.

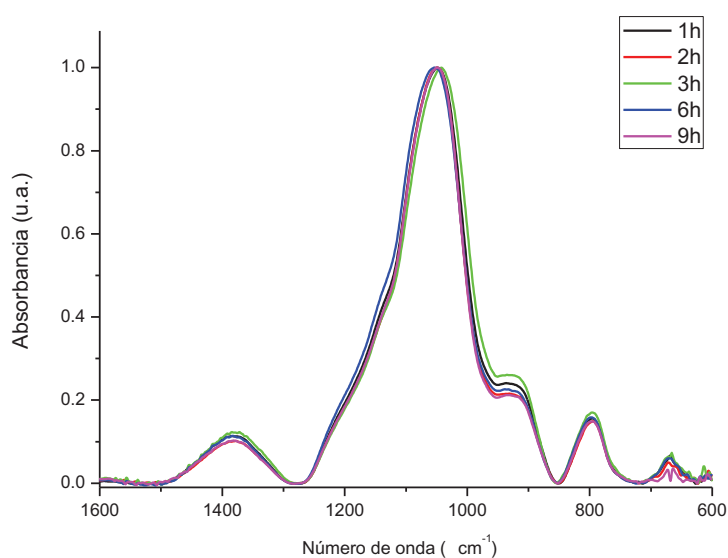
Tabla VI.- 8 Desplazamiento y anchura de las bandas D y G y I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> del vidrio V50Ni02 tratado a 600 °C con un flujo de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min y diferentes tiempos de reacción.

tiempo (h)	1	2	3	6	9
D (cm <sup>-1</sup> )	1342	1344	1340	1353	1347
FWHM D (cm <sup>-1</sup> )	87	98	93	92	77
G (cm <sup>-1</sup> )	1588	1588	1585	1588	1589
FWHM G (cm <sup>-1</sup> )	57	57	55	46	37
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	1.0	0.9	0.8	0.6	0.5

#### VI.1.1.2.4. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.

La evolución de la estructura del vidrio V50Ni02 en el que se han formado nanofibras a diferentes tiempos se ha seguido mediante ATR. Los espectros están recogidos en la Fig. VI- 13. Dichos espectros muestran que la estructura vítrea no se ha modificado con la prolongación del tratamiento térmico. Cabe destacar que las señales asociadas con la presencia de hidrosilicato de níquel (980 cm<sup>-1</sup>) no se detectan a ningún tiempo, lo que indica que todo el

Ni se ha reducido en Ni metálico incluso para el menor tiempo de reacción. Todo esto concuerda con los resultados obtenidos hasta ahora donde no se observa ningún cambio notorio al variar el tiempo de tratamiento térmico (manteniendo fija la temperatura a 600 °C y la relación CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min), salvo mediante espectroscopía Raman que se detecta un aumento de la cristalinidad de las NFC formadas.



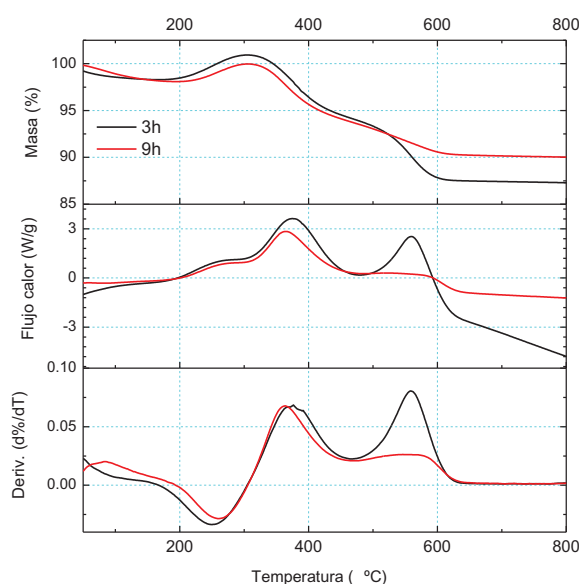
**Fig. VI- 13 Espectros ATR de los tratamientos de formación de NFC en el V50Ni02 en función del tiempo de tratamiento.**

#### **VI.1.1.2.5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.**

El estudio de la oxidación de las NFC formadas en el vidrio V50Ni02 variando el tiempo de reacción desde 1 hasta 9 horas, se ha llevado a cabo mediante análisis termogravimétrico y mediante calorimetría diferencial de barrido en atmósfera de aire, Fig. VI- 14. Debido a las similitudes encontradas en las muestras únicamente se muestran los resultados de las muestras realizadas a 3 y 9 horas. Los resultados están recogidos en la Tabla VI.- 9. Los diferentes procesos observados son muy similares a los comentados anteriormente para diferentes temperaturas de reacción (Fig. VI- 9). El pico 1 (250-260 °C) corresponde a la oxidación del Ni metálico a NiO y es similar para los dos tiempo estudiados (3 y 9 horas), el siguiente estaría asociado a la oxidación del carbono amorfo, condensación de grupos silanoles y degradación del material carbonoso por parte de éstos (384-361 °C) y también la pérdida en peso asociada es similar. La siguiente pérdida característica de la degradación de NFC es

diferente en función del tiempo de tratamiento siendo inferior para 9 horas., sin embargo la temperatura a la que se produce es similar en ambos tiempos, lo que indica que el carbono quemado es del mismo tipo.

Estas diferencias pueden ser explicadas de la siguiente manera, para ambos tratamientos el contenido en carbón es similar (8%) y por lo tanto los procesos involucrados deben ser de diferente magnitud en función del tiempo de reacción. Después de 3 horas de tratamiento, el vidrio/NFC presenta una mayor cantidad de grupos silanoles que condensan y degradan el material carbonoso menos cristalino, lo que sugiere que a (384 °C) se incluyan estos dos procesos mientras que a (553 °C) solo debe producirse la degradación de las NFC más cristalinas. Por otro lado, para el tiempo de tratamiento de 9 horas, el nanocomposite debe presentar una menor cantidad de grupos silanoles y por lo tanto la pérdida de masa a 361 °C será debido fundamentalmente a la degradación del material carbonoso, mientras que la pérdida a 553 °C a la degradación de NFC más resistentes. En conclusión, al aumentar el tiempo de reacción se observa una menor cantidad de NFC que se degradan a mayor temperatura (553-559 °C).



**Fig. VI- 14.** TG-DSC del vidrio V50Ni02 sometido a un tratamiento de formación de NFC a 3 y 6 horas de tiempo de reacción.

**Tabla VI.- 9.**Resumen de termogravimetría de la formación de NFC del vidrio V50Ni02 a 3 y 6 horas de tratamiento.

Tiempo	C	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pérdida masa total(%)
(h)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	
3	8.0	251	-2.6	384	6.6	559	6.8	13.4
9	8.0	260	-1.9	361	6.2	553	3.6	9.8

### VI.1.1.3 Influencia de la concentración de metano.

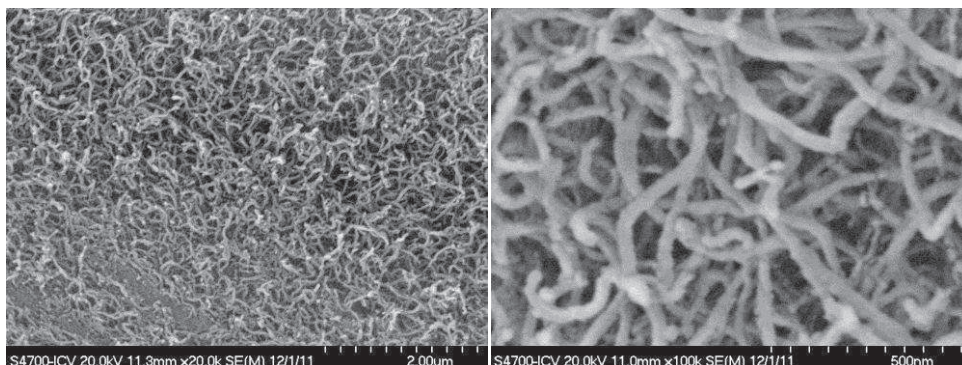
Los experimentos realizados para estudiar la influencia de la relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  en la formación de nanofibras de carbono se llevaron a cabo a 600 °C durante 3 horas. En la Tabla VI.- 6 se recogen los resultados obtenidos. En estos experimentos se observa un incremento lineal del contenido en C% cuando la relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  aumenta de 100:200 a 100:25, alcanzándose el máximo cuando en la corriente gaseosa utilizada sólo hay  $\text{CH}_4$ .

**Tabla VI.- 10. Resumen de los experimentos realizados de formación de NFC en el vidrio V50Ni02 con diferente relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$**

Nombre	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$	T (°C)	t(h)	Relación $\text{CH}_4/\text{N}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	C(%)	Diámetro NFC (nm)
V5002C- $\text{CH}_4$ 100:200	0.2M 90 °C 48h	600	3	100:200	6.9	
V5002C- $\text{CH}_4$ 100:100				100:100	8.0	27±6
V5002C- $\text{CH}_4$ 100:50				100:50	13.5	
V5002C- $\text{CH}_4$ 100:25				100:25	17.8	
V5002C- $\text{CH}_4$ 100:0				100:0	35.7	30±6

#### VI.1.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido.

En la Fig. VI- 15 se presentan varias microfotografías de MEB del vidrio V50Ni02 tratado con la relación 100:0 ( $\text{CH}_4:\text{N}_2$ ) a 600 °C durante 3 horas. Esta relación es la que ha presentado mayor contenido en C (Tabla VI.- 6). Cuando se comparan las imágenes de los tratamientos del Vidrio V50Ni02 realizados con la dilución 1:1 (Fig. VI- 10) y 100:0, se observa principalmente un aumento en el número de las nanofibras de carbono en la muestra tratada con relación 100:0, así como un ligero aumento del diámetro promedio desde 27 a 30 nm. Este aumento de la cantidad de NFC está relacionado directamente con el incremento en 4 veces del contenido de C determinado. Por tanto, el aumento en la relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  produce un aumento en el número de nanofibras de carbono y puede que también de su diámetro.



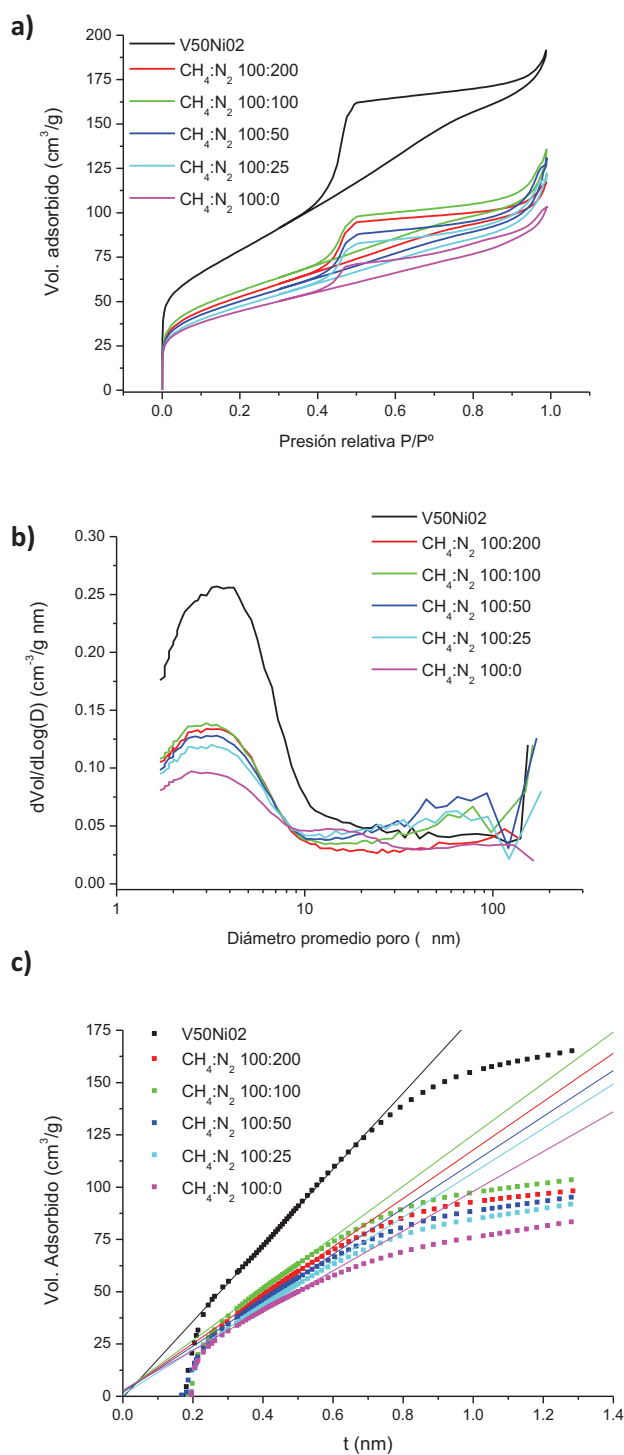
**Fig. VI- 15.** Microfotografías de microscopía electrónica de barrido del vidrio V50NiO<sub>2</sub> sometido a un tratamiento de formación de NFC mediante la aplicación de un flujo de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> de 100:0 cm<sup>3</sup>/min, a 600 °C y 3 horas de reacción.

#### VI.1.1.3.2. Adsorción de nitrógeno.

Mediante adsorción de nitrógeno se ha estudiado la variación de la porosidad después de realizar tratamientos con distintas relaciones CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>. En la Fig. VI- 16 se han representado las isotermas de adsorción de nitrógeno, la distribución de tamaño de poro y la t-plot. Todas las isotermas son de tipo IV, con un ciclo de histéresis H2 característico de materiales con poros de tipo cuello de botella y con un aumento del volumen adsorbido a valores superiores a 0.9 de presión relativa. Sin embargo a medida que aumenta la concentración de metano, la amplitud del ciclo de histéresis se hace menor y, para la relación 100:0 el ciclo de histéresis se asemeja más a un tipo H4 característico de poros laminares con la presencia de microporos.

En la distribución del tamaño de poros se observa una distribución bimodal con una región principal entre 2 y 10 nm con un máximo a 4 y otra de menor volumen adsorbido a partir de 50 nm. A medida que aumenta la concentración de metano disminuye el volumen de poros existentes entre 2 y 10 nm, mientras que el volumen existente partir de 50 nm prácticamente se mantiene excepto para la relación 100:0 en la que desaparecen los poros de 50 a 100 nm pero se forman nuevos entre 10 y 30 nm.

La presencia de microporos es confirmada en todas las muestras de acuerdo a la desviación hacia abajo de la linealidad según la representación t-plot.



**Fig. VI- 16 a) Isothermas, b) distribución de tamaño de poros y c) t-plot de V50Ni02 tratado a 600 °C, durante 3 horas a diferentes flujos de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ .**

En la Tabla VI.- 11 se han recogido los valores de superficie específica, superficie de micro y mesoporos, volumen total de poros tanto micro como meso, y diámetro promedio de poros. En esta Tabla se observa una disminución de la superficie específica BET y de la superficie de mesoporos con el aumento de la concentración de  $\text{CH}_4$ , mientras que la

superficie de microporos disminuye inicialmente y a partir de la concentración de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:50 se estabiliza. En cuanto al volumen de poros se observa una tendencia similar a la de la superficie específica con una disminución del volumen total y de mesoporos a medida que aumenta la concentración de metano, mientras el volumen de microporos apenas se modifica. Finalmente, el tamaño medio de la distribución de poros se mantiene para todas las relaciones  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ . Los resultados obtenidos indican que a medida que hay más carbono en la muestra, más se cierran los poros (disminuye su volumen y su superficie tal y como se muestra en la Fig. VI- 17), pero su tamaño permanece sin cambios.

Tabla VI.- 11 Resumen de adsorción de nitrógeno del tratamiento de formación de NFC de V50 600 °C, 3h y distinta relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ .

$\text{CH}_4:\text{N}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ )			Volumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )			D. poro promedio (nm)
	BET	Micro	Meso	Total	Micro	Meso	
V50Ni02	286.1	90.2	191.3	0.30	0.08	0.22	4.1
100:200	186.1	78.7	100.3	0.18	0.05	0.12	3.9
100:100	197.1	83.6	106.4	0.22	0.05	0.15	4.4
100:50	176.6	69.9	100.1	0.20	0.04	0.15	4.6
100:25	167.9	67.0	93.8	0.19	0.04	0.13	4.5
100:0	154.9	69.0	77.9	0.16	0.04	0.11	4.1

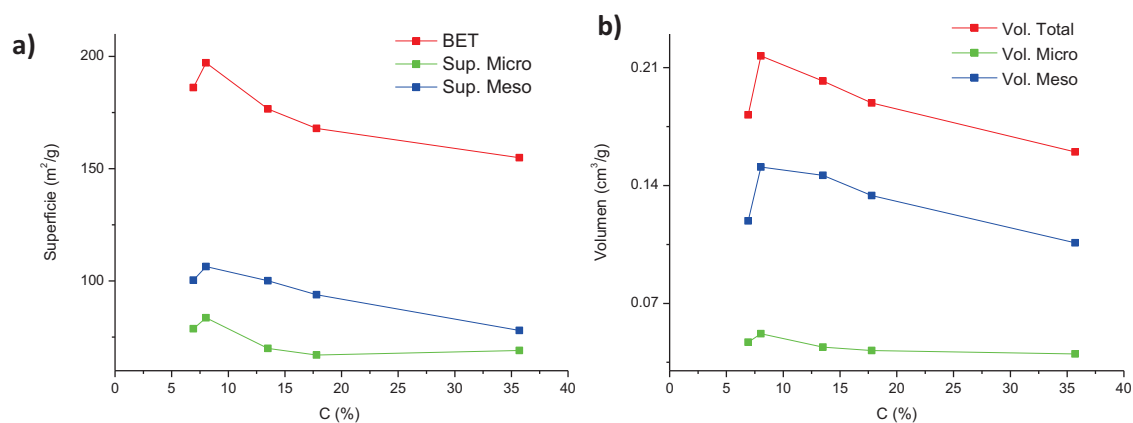


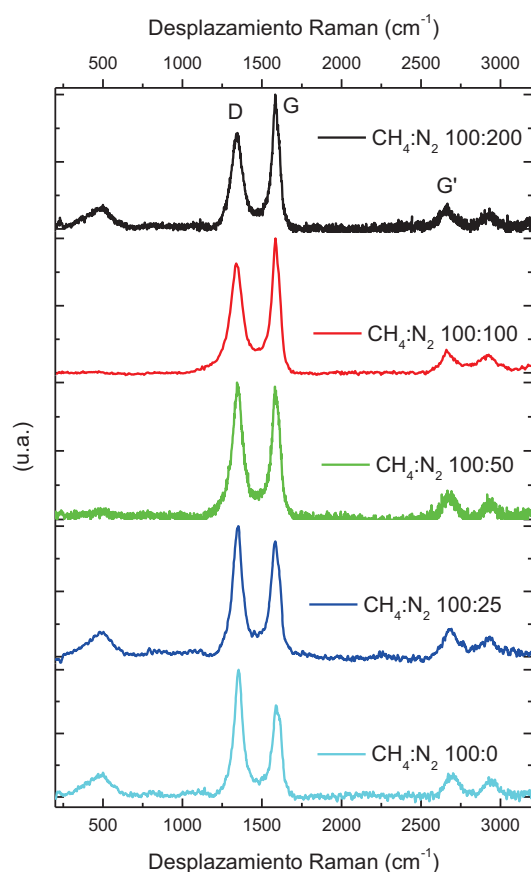
Fig. VI- 17 Relación contenido de C y la a) superficie y b) volumen de los tratamientos con variación de flujo  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  en la formación de NFC en V50Ni02.

#### VI.1.1.3.3. Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman de los vidrios V50Ni02 obtenidos tras la formación de NFC con diferentes relaciones  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  se presentan en la Fig. VI- 18. Al igual que en los tratamientos



anteriores se observan la bandas asociadas a las NFC, bandas D, G y G' que, por otro lado, se encuentran a frecuencias similares. En algunos casos también se observa la presencia de la región 400-500  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación Si-O del vidrio. Se observa un incremento del índice de grafitización y la anchura de la semialtura de las bandas D y G a medida que se incrementa el contenido en  $\text{CH}_4$ , Tabla VI.- 12. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados de análisis químico de C y espectroscopía Raman, se puede señalar que el incremento en el contenido en  $\text{CH}_4$  produce un aumento de la cantidad de nanofibras de carbono pero que por contrapartida disminuye su cristalinidad.



**Fig. VI- 18 Espectros Raman de los tratamientos de formación de NFC de V50NiO2 a diferente relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  a 600 °C y 3 horas de duración.**

**Tabla VI.- 12. Resumen de los resultados observados mediante espectroscopía Raman en los tratamientos de formación de NFC de V50NiO2 a diferente relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  a 600 °C y 3 horas de duración.**

$\text{CH}_4:\text{N}_2(\text{cm}^3/\text{min})$	100:200	100:100	100:50	100:25	100:0
D ( $\text{cm}^{-1}$ )	1351	1340	1349	1351	1353
D FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	81	93	80	71	63
G ( $\text{cm}^{-1}$ )	1583	1586	1582	1583	1588
G FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	53	55	60	65	61
ID/IG	0.7	0.8	1.0	1.1	1.4

#### VI.1.1.3.4. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.

En la Fig. VI- 19 se han representado los espectros ATR de los tratamientos con diferente relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ . Al igual que con los tratamientos a diferentes tiempos (sección VI.1.1.2) no se observa la presencia de las señales asociadas con hidrosilicato de níquel, por lo que se puede considerar que se ha producido la reducción completa de Ni metálico incluso en el caso del tratamiento con el flujo  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:200 (el más diluido). Por otra parte, se observa un desplazamiento general de las bandas a frecuencias menores a medida que aumenta la concentración de  $\text{CH}_4$ , es decir, el contenido en C de las muestras. Este desplazamiento de las bandas sólo puede ser causado por el aumento del contenido en C (es decir de NFC) ya que la temperatura y duración del tratamiento térmico es el mismo en todas las muestras.

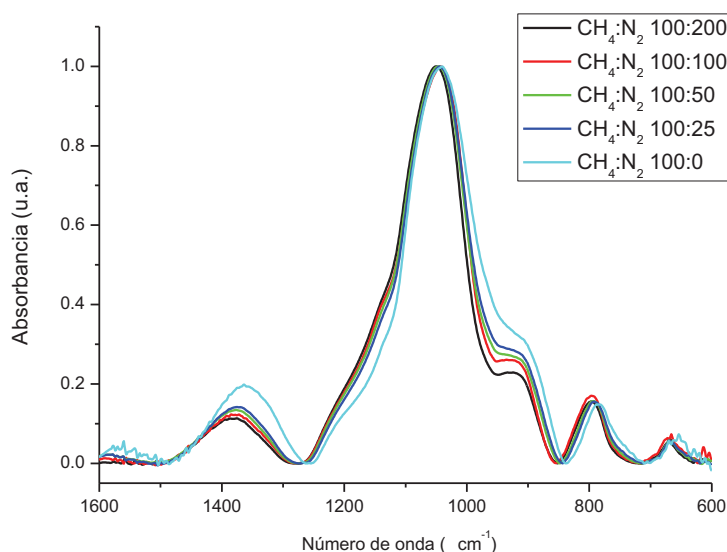


Fig. VI- 19. Espectros ATR de los tratamientos de formación de NFC en V50Ni02 con variación de la relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ .

#### VI.1.1.3.5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

En la Fig. VI- 20 se ha representado las curvas de termogravimetría y la calorimetría diferencial de los muestras de vidrio obtenidas al variar la relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ . Como en los otros tratamientos realizados en función de la temperatura y el tiempo, en todos los casos se observan tres procesos exotérmicos correspondientes a la oxidación de Ni metálico, 250-280

°C; oxidación de C amorfo, condensación de grupos silanoles y degradación del carbono por parte de éstos 360-380 °C y oxidación de C de NFC. 550-570 °C. En el tratamiento 100:0 se observa un cuarto proceso exótermico a 459 °C que no se puede asignar claramente a la oxidación de C amorfo o de NFC porque está a una temperatura intermedia entre dos de los procesos de oxidación asignados a C amorfo o NFC. Los resultados obtenidos por TG-DSC han sido recogidos en la Tabla VI.- 13.

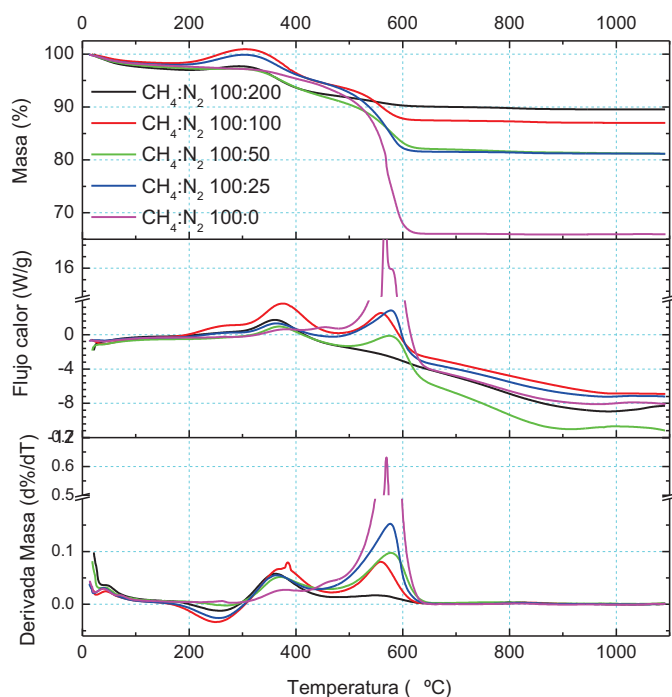


Fig. VI- 20. TG-DSC en aire del vidrio V50Ni02 tratado con diferente relación relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  en la formación de NFC.

Tabla VI.- 13. Resumen de los resultados observados por TG-DSC en aire de los tratamientos con diferente relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  en la formación de NFC en el vidrio V50Ni02.

$\text{CH}_4:\text{N}_2$	C	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pérdida masa
( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	total(%)
100:200	6.9	256	-0.7	361	5.5	551	2.2	7.7
100:100	8.0	251	-2.6	384	6.6	559	6.8	13.4
100:50	13.5	267	0.1	371	5.5	576	9.7	15.2
100:25	17.8	255	-1.9	363	5.0	576	13.3	18.3
100:0	35.7	282	0.4	382	2.4	570	26.5	28.9

A medida que se incrementa la concentración de  $\text{CH}_4$  aumenta la cantidad de C de NFC y disminuye la de C amorfo, con un incremento neto del C como suma de los dos. También se

observa un ligero aumento de la temperatura de la oxidación de NFC con el incremento de  $\text{CH}_4$ . Al igual que sucedía con los experimentos de variación de la temperatura, el incremento del contenido en NFC observado por microscopía electrónica se refleja en el aumento de la pérdida de peso a 570 °C, sin embargo también se produce un empeoramiento del índice de grafitización.

#### VI.1.1.4 Influencia de la concentración de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .

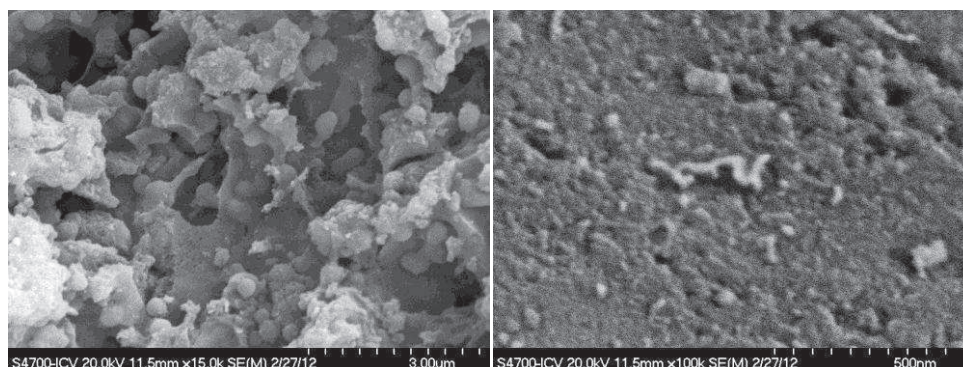
La influencia del contenido en Ni en la formación de NFC ha sido estudiada a partir de los vidrios recogidos en la Tabla V.-1 del capítulo V, los cuales se obtuvieron variando la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  desde 0.02M a 0.2M en la impregnación del vidrio LV50. En todos los casos se utilizó 600 °C, 3 horas y con un flujo  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . En la Tabla VI.- 14 se recoge el contenido en C formado en estos vidrios. Se puede observar un aumento de dicho contenido depositado al aumentar el de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , lo que indica que a mayor cantidad de Ni más C o NFC se forman.

**Tabla VI.- 14. Resumen de los experimentos de formación de NFC realizados a 600 °C, durante 3 horas y con una relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  en el vidrio lixiviado LV50 impregnado con diferentes concentraciones comprendidas entre 0.02 y 0.02 de  $\text{Ni}(\text{AcO})$  0.2M (V50002C, V50004C, V5001C y V5002C).**

	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$	T (°C)	t(h)	Relación $\text{CH}_4/\text{N}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Ni(%)	C(%)	Diametro NFC (nm)
V50C002	0.02M 90 °C 48h	600	3	100/100	(0.9)*	2.2	-
V50C004	0.04 90 °C 48h				(2.4)*	2.2	-
V50C01	0.1M 90 °C 48h				(8.3)*	6.4	-
V50C02	0.2M 90 °C 48h				17.9	8.0	27

##### VI.1.1.4.1. Microscopía electrónica de barrido.

En la Fig. VI- 21 se exponen varias microfotografías de MEB del vidrio V50Ni002 sometido a una corriente de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  a 600 °C durante 3 horas. Este vidrio presenta una textura y morfología muy similar al del vidrio LV50, incluidas las gotículas originarias de la separación de fases, mientras que no se observan nanofibras de carbono. Aisladamente aparecen estructuras quizá precursoras de las nanofibras de carbono de menos de 1 micra de longitud y 20-40 nm de diámetro. Aunque la cantidad de C depositada es baja, se esperaría la presencia de un número mayor de nanofibras de carbono lo que puede indicar que su presencia se sitúe en poros más internos que no son observables como en otro tipo de morfologías menos distinguibles de la matriz vítrea.



**Fig. VI- 21.** Microfotografías de microscopía electrónica de barrido del vidrio V50Ni002 sometido a un tratamiento de formación de NFC a 600 °C y 3 horas de reacción, y relación de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> de 100:100 cm<sup>3</sup>/min.

#### **VI.1.1.4.2. Adsorción de nitrógeno.**

En la Fig. VI- 22 se han representado las isotermas y las distribuciones de poros de los vidrios V50Ni002, V50Ni004, V50Ni01 y V50Ni02 tratados en CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> o en aire. Las isotermas de los vidrios en los que se han realizado tratamientos térmicos en aire son muy similares a las de los vidrios originales pero con un menor volumen adsorbido. Por otro lado, en los tratamientos en atmósfera de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> se observa que para cuando la concentración del hidrosilicato de Ni es pequeña (0.02 y 0.04 M de Ni(AcO)<sub>2</sub>) las isotermas y distribuciones de poros son similares a las de los tratamientos en aire, mientras que para las de concentraciones de 0.1 y 0.2 M de Ni(AcO)<sub>2</sub> el volumen disminuye y la posición de la distribución de poros cambia. Este resultado está de acuerdo con el contenido en C determinado (Tabla VI.- 14). En concreto, para los vidrios V50NFC01 y V50NFC02 de más alto contenido en C las distribuciones de poros se desplazan a tamaños de poro más pequeños lo que indica que se están rellenando los poros más grandes con nanofibras.

La presencia de microporos también ha estudiada mediante el método t-plot. Como se comentó en el Capítulo V, el vidrio V50Ni002 no presentaba microporos, mientras que los otros tres vidrios, V50Ni004, V50Ni01 y V50Ni02 (Fig.V-2 del capítulo V) sí que los presentaban. Sin embargo si se les realiza un tratamiento a 600 °C, 3 horas en aire, todas las muestras presentan una desviación de la linealidad hacia arriba indicativa de materiales mesoporosos y prácticamente sin microporos. Por otro lado, en los vidrios en los que se han formado nanofibras de carbono y que contienen mayor contenido en C, es decir los vidrios V50NFC01M y V50NFC02M, en ellos se observa una desviación hacia abajo lo que indicaría la presencia de microporos generados por la presencia de NFC.

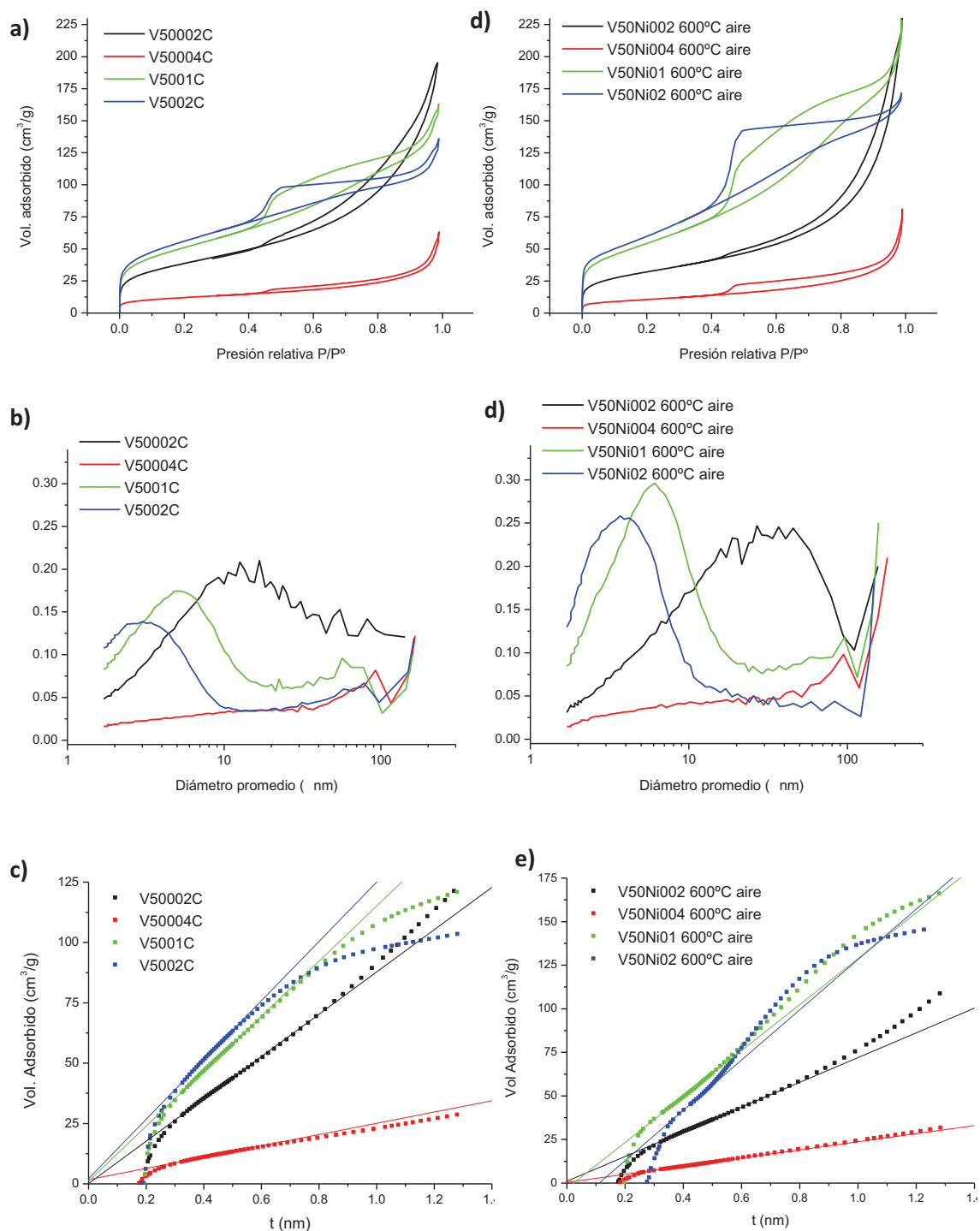


Fig. VI- 22 a) Isothermas, b) distribución de tamaño de poros y c) t-plot de los tratamientos a 600 °C, durante 3 horas y con una relación de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min del vidrio V50Ni02 impregnado con diferentes concentraciones de Ni(AcO)<sub>2</sub>, y c) isothermas, d) distribución y e) t-plot de los mismos tratamientos en aire.

**Tabla VI.- 15 Resumen de adsorción de nitrógeno del tratamiento de formación de NFC de V50 600 °C, 3h y distinto flujo CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>.**

Ni(AcO) <sub>2</sub>	Superficie (m <sup>2</sup> /g)			Volumen (cm <sup>3</sup> /g)			D poro promedio (nm)
	BET	Micro	Meso	Total	Micro	Meso	
Tratamiento térmico en CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> 600 °C 3h							
0.02	136.9	-	109.4	0.30	-	0.27	8.8
0.04	41.1	-	25.9	0.10	-	0.09	9.5
0.1	180.7	54.7	121.6	0.25	0.04	0.20	5.6
0.2	197.1	83.6	106.4	0.22	0.05	0.15	4.4
Tratamiento térmico en aire 600 °C 3h							
0.02	113.5	-	98.0	0.36	-	0.33	12.5
0.04	37.8	-	31.7	0.13	-	0.12	13.3
0.1	199.7	-	177.3	0.35	-	0.31	7.1
0.2	223.2	-	180.7	0.27	-	0.21	4.8

La superficie específica y de micro y mesoporos, el volumen total y el de micro y mesoporos, así como el diámetro promedio de las distribuciones de poros están recogidos en la Tabla VI.- 15. El efecto de la formación de NFC también queda reflejado cuando se comparan las variaciones de volumen y superficie entre los tratamientos térmicos en aire y en CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> con respecto de los vidrios impregnados de partida. La superficie específica BET disminuye tanto en los tratamientos térmicos en aire como en CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub>, siendo mayor la disminución para los vidrios V50NFC02M y V50NFC01M en los que se formaban más nanofibras y más contenido en C tenían. Más destacable aún es la diferencia observada en cuanto a la superficie de micro y mesoporos, ya que en los vidrios con mayor contenido en C se observa una disminución mucho más intensa de la superficie de mesoporos y la aparición de microporos.

Del mismo modo, al comparar los volúmenes de poros, se observa una disminución del volumen total con el tratamiento térmico. Sin embargo esta disminución se vuelve a producir en mayor medida en los vidrios con mayor contenido en C y, de forma destacada, en cuanto al volumen de mesoporos. También aparecen microporos generados después de la formación de NFC.

En cuanto al diámetro promedio, se observa que en los tratamientos térmicos en aire se produce un aumento del diámetro lo que es debido a la sinterización del vidrio, sin embargo cuando se realiza el tratamiento en CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> dicho diámetro disminuye, lo que indica, como se ha comentado anteriormente, que los poros se están llenando de C (o NFC) y posiblemente impidiendo la sinterización.

### VI.1.1.4.3. Espectroscopía Raman.

En la Fig. VI- 23 se comparan los espectros Raman del vidrio V50 impregnado con diferente concentración de acetato de níquel y sometido al mismo tratamiento de formación de NFC comentado anteriormente. A pesar del bajo contenido en carbono, menor de un 2.5%, que tienen los vidrios impregnados con 0.02 y 0,04M sólo se observan las bandas asociadas a NFC. En el estudio llevado a cabo por microscopía electrónica no se observó prácticamente la presencia de NFC, sin embargo tanto el análisis químico como los espectros Raman sugieren la presencia de NFC o de C que podrían estar en el interior de los poros de los vidrios. El índice de grafitización y la anchura de semilora de G, Tabla VI.- 16, son similares en todas las concentraciones de acetato de níquel excepto en la más alta que es notablemente mayor lo que indica al aumentar el contenido en carbono disminuye la cristalinidad del mismo.

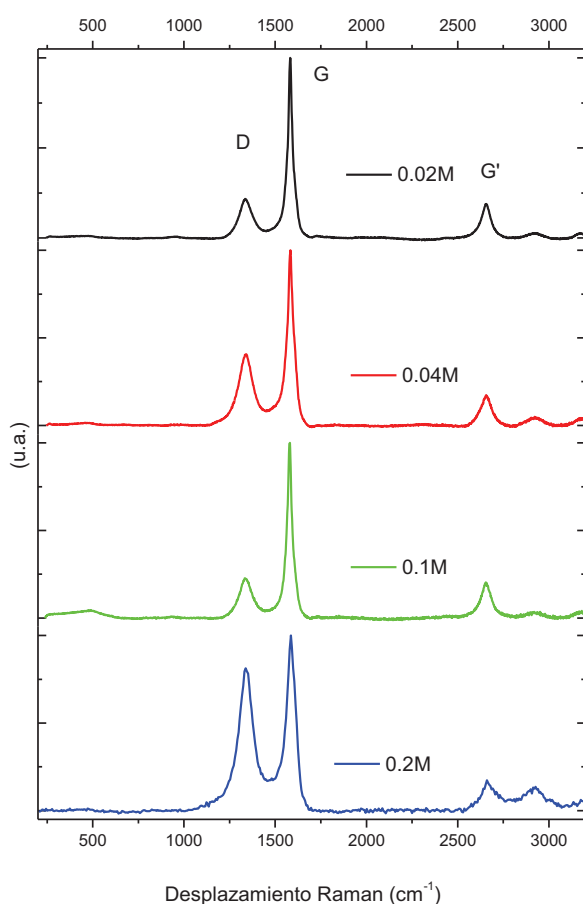


Fig. VI- 23 Espectros Raman de los tratamientos de formación de NFC a 600 °C, 3 horas y relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  de vidrios obtenidos a partir la impregnación de LV50 con diferente concentración de acetato de níquel (0.02 a 0.2M).



Tabla VI.- 16. Resumen de los espectros Raman de los vidrios obtenidos después de un tratamiento de formación de NFC de vidrios obtenidos impregnados con diferente concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (0.02 a 0.2M).

$\text{Ni}(\text{AcO})_2$ (M)	0.02	0.04	0.1	0.2
D ( $\text{cm}^{-1}$ )	1336	1340	1336	1340
D (FWHM)	79	89	78	93
G ( $\text{cm}^{-1}$ )	1582	1583	1580	1586
G (FWHM)	33	42	35	55
$I_D/I_G$	0.22	0.41	0.23	0.81

#### VI.1.1.4.4. Espectroscopía de reflectancia total atenuada de infrarrojo.

Los espectros ATR de los vidrios con diferente concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  tratados en atmósfera de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  se muestran en la Fig. VI- 24 En los vidrios que presentaban menor concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (0.02 y 0.04M) y también menor contenido en C los espectros son similares a los de los vidrios impregnados iniciales en los que no se observaba el hidrosilicato de Ni. Por el contrario, en los vidrios de mayor concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (es decir 0.1 y 0.2M) no se observan las bandas asociadas al hidrosilicato de níquel que sí que aparecían después de la impregnación.

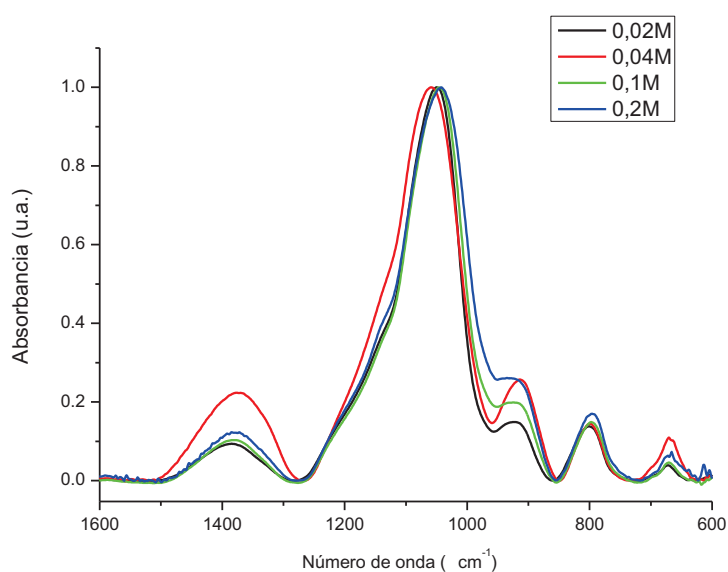


Fig. VI- 24. Espectros ATR de los tratamientos de formación de NFC en V50Ni02 con variación previa de la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  durante la impregnación.

Cuando se realiza la deconvolución de los espectros se observa que los de menor concentración de hidrosilicato no cambian, pero en los de mayor concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  la mayoría de las bandas se incrementan debido a la desaparición de las del hidrosilicato.

#### VI.1.1.4.5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

El análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de los vidrios con diferente contenido en Ni y tratados en atmósfera de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  se presentan en la Fig. VI- 25. En las cuatro muestras se observan 3 transformaciones exotérmicas correspondientes a la oxidación de níquel metálico, oxidación de C amorfo y/o condensación de grupos silanoles y degradación de C (359-384 °C) y oxidación de C de NFC. En el proceso de oxidación de Ni a NiO, se observa un incremento en la masa de la muestra en mayor proporción al aumentar el de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . Por lo demás, se observa un incremento progresivo del contenido en C amorfo, mientras que el contenido en C de NFC es pequeño excepto para la concentración 0.2M, Tabla VI.- 17. Este bajo contenido de C de NFC también fue observado por microscopía electrónica en la cual en la muestra de 0.02M la presencia de NFC era mínima pero que, al igual que en los experimentos anteriores, contrasta con el mejor índice de grafitización observado en los tratamientos de 0.02M, 0.04M y 0.1M.

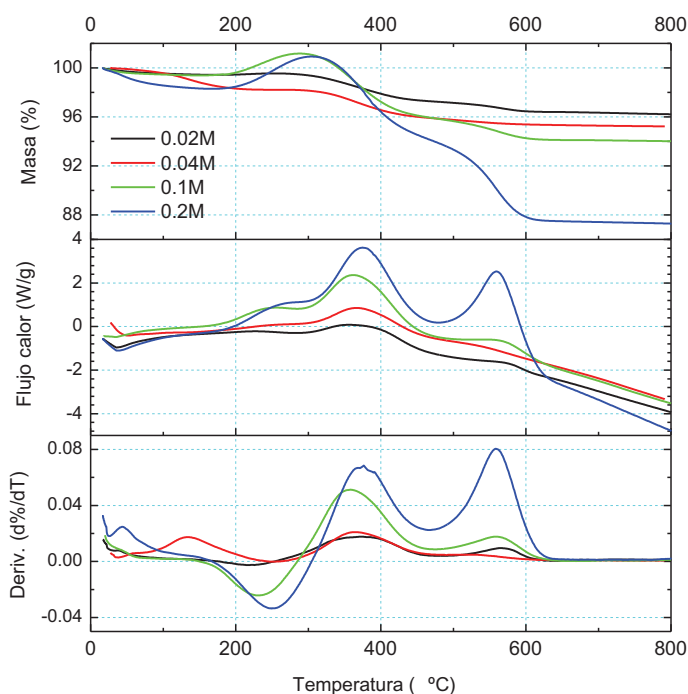


Fig. VI- 25. TG-DSC en aire de los vidrios con NFC sometido a un tratamiento de formación de NFC a 600 °C, durante 3 horas y con una relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  a partir de vidrios obtenidos por impregnación con diferente concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (de 0.02 a 0.2M) del vidrio LV50.

Tabla VI.- 17. Resumen de TG-DSC en aire de los vidrios con NFC obtenidos de una impregnación con diferente concentración  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (de 0.02 a 0.2M) del vidrio LV50.

$\text{Ni}(\text{AcO})_2$	C	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pérdida masa
(M)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	total(%)
0.02	2.2	217	-0.1	371	2.2	566	0.9	3.1
0.04	2.2	251	0.1	364	2.2	523	0.7	2.9
0.1	6.4	229	-1.86	359	5.2	561	1.9	7.1
0.2	8.0	251	-2.6	384	6.6	559	6.8	13.4

### VI.1.2. CINÉTICA EN EL VIDRIO PL5.

Después de estudiar la influencia de las principales variables en la formación de NFC in situ en el vidrio experimental V50Ni02, ahora se realiza el mismo estudio para el vidrio comercial poroso PL5Ni02 cuyo tamaño de poro está comprendido entre 1-4 micrómetros.

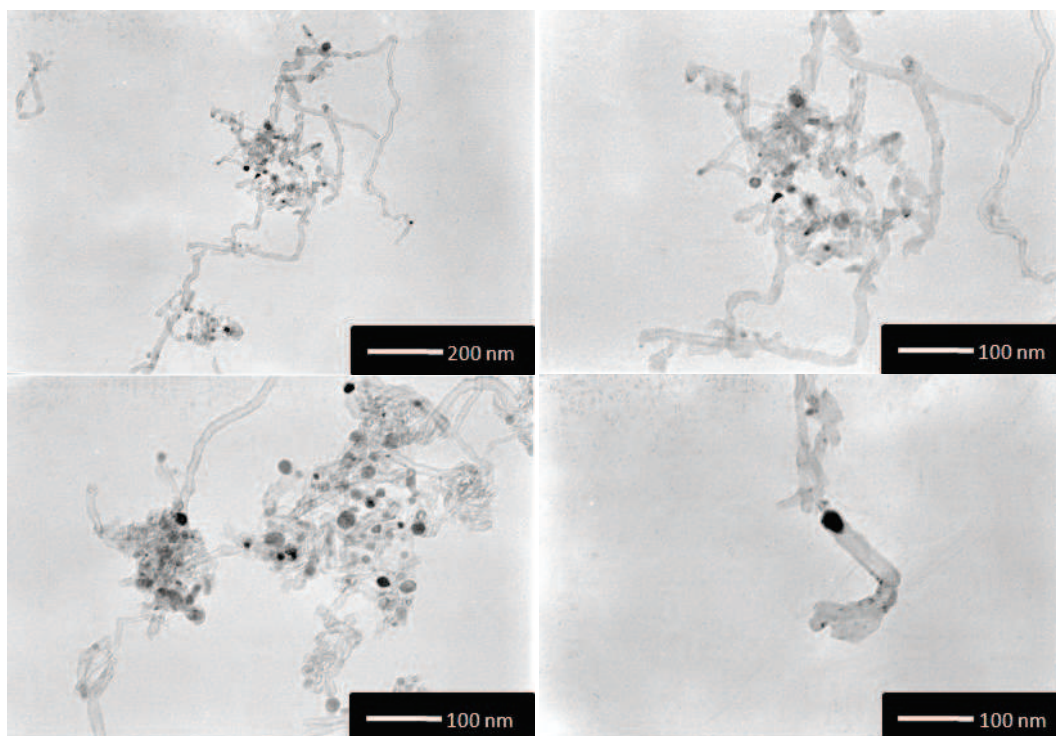
El procedimiento para formar NFC es idéntico al utilizado para el vidrio V50Ni02 excepto que el vidrio se encuentra en forma de pieza en vez de en polvo. Tampoco se ha estudiado el mismo intervalo de temperaturas que el del vidrio V50Ni02 ya que la temperatura de fusión del vidrio PL5 es mucho menor y se produciría el colapso de los poros. Por este motivo, todos los experimentos se realizaron a 600 °C que probó ser la más adecuada en la formación de NFC en el apartado anterior. Además, no se han realizado experimentos variando el tiempo de reacción ya que para el vidrio V50Ni02 no se observaron cambios importantes en la cantidad de nanofibras obtenida. En cuanto a la relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ , sólo se han utilizado las de 100:100 y 100:0 ya que los resultados observados mostraron que no se incrementaba la cantidad de NFC en el vidrio PL5Ni02 (Tabla VI.-20) cuando la relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  era 100:0 al contrario que en el vidrio V50Ni02 (Tabla VI.- 10) .Finalmente, si que se han estudiado las distintas concentraciones de impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  , es decir 0.02M, 0.04M, 0.1M y 0.2M, así como los diferentes tiempos de impregnación con la concentración 0.2 M dado que así se incrementaba el contenido en Ni como se demostró en el Capítulo V.

En la TablaII.-4 del capítulo II se han recogido los experimentos realizados y las condiciones de proceso utilizadas.

#### Microscopía electrónica de transmisión.

Al igual que en el vidrio V50Ni02, mediante MET se puede observar la morfología de las nanofibras de carbono obtenidas después del tratamiento del vidrio PL5Ni02 a 600 °C,

durante 3 horas en corriente de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:100. En la Fig. VI- 26 se muestran las microfotografías obtenidas.



**Fig. VI- 26.** Microfotografías de las nanofibras de carbono observadas por microscopía electrónica de transmisión obtenidas mediante tratamiento en  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  a 600 °C, durante 3 horas del vidrio PL5NiO2.

Desde el punto de vista cualitativo, las nanofibras observadas presentan un tamaño nanométrico y, en general, son huecas en su interior aunque también se observan algunas que parecen macizas. En algunos casos se observa la presencia de la partícula de níquel catalizadora en el extremo de las fibras, que suelen ser de tamaño superior al promedio de las nanofibras.

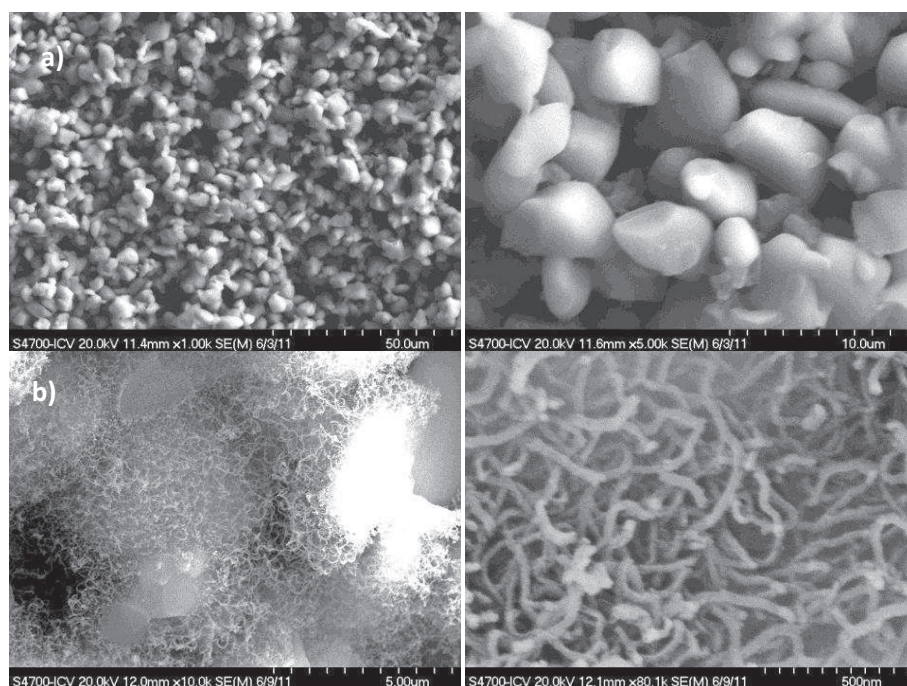
Mediante la aplicación del análisis de imagen se ha determinado el diámetro promedio de las fibras, siendo éste de  $12 \pm 4$  nm. Sin embargo, como puede comprobarse en la Fig. VI- 26, existen nanofibras macizas, o no se puede asegurar que sean huecas que podrían ser NFC tipo platelet. Si para las nanofibras huecas se determina el diámetro externo, diámetro interno y espesor de la capa de grafeno, estos valores son de  $16 \pm 5$ ,  $8 \pm 4$  y  $4 \pm 1$  nm, respectivamente.

Al igual, que en el vidrio experimental V50NiO2, el diámetro de las nanofibras sugiere que éstas presentan una estructura más semejante a las de nanotubos de carbono de pared múltiple y no a las de tipo fishbone. En todo caso, debido a la falta de resolución de las imágenes para determinar la orientación de los planos de grafeno con respecto al eje, las nanofibras observadas también se nombrarán como nanofibras de carbono de forma genérica.

Finalmente también cabe destacar, la relación existente entre el tamaño de cristal de Ni en el vidrio impregnado y el diámetro de las nanofibras de carbono obtenidas, como también se observa en el vidrio V5002C. El tamaño de cristalito observado en el vidrio PL5NiO2 era de 2.9 nm que es también bastante similar al que presenta hueco  $8\pm 4$  nm (descontadas las paredes) de las nanofibras huecas observadas por MET (Fig. VI- 26) y el diámetro promedio de todas las NFC es de 12 nm.

Microscopía electrónica de barrido.

En la Fig. VI- 27 se muestran varias microfotografías del vidrio PL5 antes de ser impregnado y después de la formación de NFC.



**Fig. VI- 27. Microfotografías de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo del vidrio comercial PL5 a) antes y b) después de la formación de NFC.**

La muestra corresponde a la de una impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M, durante 48 horas y a 90 °C, y en la formación de NFC de 600 °C, 3 horas y  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Como se puede observar, el vidrio PL5 está formado por partículas más o menos redondeadas y sinterizadas de unos 5 micrómetros de diámetro promedio. Después del tratamiento térmico, se observa la presencia de nanofibras de carbono que rodean estas partículas. Las nanofibras presentan un diámetro promedio de 37 nm y 7 nm de desviación estándar que es superior al observado en las nanofibras de carbono que se formaban en el vidrio V50NiO2 tratado a 600, 700 y 800, pero inferiores a cuando se trataba a 900 °C. Al igual que en los experimentos del

vidrio V50NiO<sub>2</sub>, la longitud de las nanofibras es más difícil de estimar debido a que están formado una red más o menos enmarañada pero en general son cortas, de menos de 3 micrómetros.

### VI.1.2.1. Influencia de la concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub> depositado sobre el vidrio PL5.

En la Tabla VI.- 18 se recogen las condiciones que fueron utilizadas en la formación de NFC a partir de los vidrios obtenidos por impregnación a diferente concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub> del vidrio PL5. En esta Tabla se observa un aumento del contenido en C con la concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub>, lo que está directamente relacionado el contenido en Ni de las muestras. En los tratamientos con 0.02 y 0.04 M de Ni(AcO)<sub>2</sub> que se ha estimado que presentan un contenido en Ni inferior al 1.5 %, se observa un contenido en C menor del 2% , mientras que cuando el contenido en Ni es superior se aprecia un aumento notable en la cantidad de C debido fundamentalmente a las NFC formadas .

Tabla VI.- 18 Resumen de los experimentos de formación de nanofibras de carbono realizado en el vidrio PL5 con diferente concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub>.

Nombre	Ni(AcO) <sub>2</sub>	T (°C)	t(h)	Relación CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Ni(%)	C (%)
PL5002C	0.02M	600	3	100/100	(0.7)*	0.8
PL5004C	0.04M				(1.1)*	1.6
PL501C	0.1M				(2.1)*	3.8
PL502C	0.2M				3.8	13.5

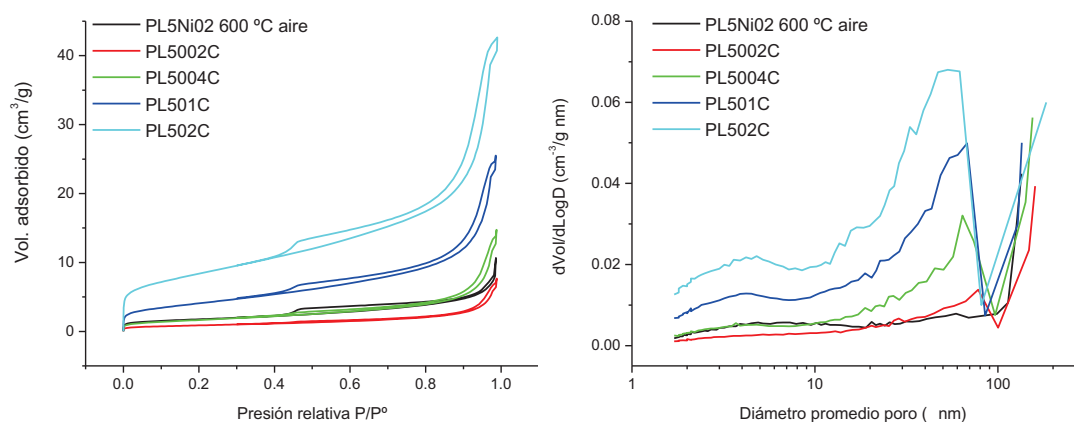
#### VI.1.2.1.1. Adsorción de nitrógeno.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro del vidrio PL5 en el que se han formado NFC se muestran en la Fig. VI- 28 (a y (b respectivamente. Las isothermas son tipo IV característica de materiales porosos con bucle de histéresis tipo H3 que aumenta con la concentración de Ni(AcO)<sub>2</sub> y, por lo tanto, con la cantidad de C de las NFC formadas.

Las distribuciones de tamaño de poro son muy similares si bien el volumen adsorbido aumenta notablemente con el contenido en C formado. Los poros de un tamaño entre 60-80



nm son los que presentan un volumen adsorbido mayor, además cuando mayor es el contenido en C también aumentan los poros de menor tamaño centrados en 4 nm.



**Fig. VI- 28 a) Isothermas de adsorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poros de PL5 impregnado a diferentes concentraciones de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  (de 0.02 a 0.2M), y posteriormente tratados a 600 °C, durante 3 horas y relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ .**

En la Tabla VI.- 19 se han recogido los valores de superficie específica, volumen y diámetro promedio de poros. Al aumentar la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , o lo que es lo mismo el contenido en C, se produce un aumento de la superficie específica BET y del volumen total de poros, mientras que el diámetro promedio disminuye. El aumento del volumen de poros, se debe a la presencia del compuesto de Ni depositado así como a la formación de las nanofibras. Así, los poros más pequeños (4 nm) provienen del compuesto de Ni mientras que los más grandes (60 – 80 nm) a los que se crean entre las NFC.

**Tabla VI.- 19 Resumen de adsorción de nitrógeno de formación de NFC en PL5 a 600 °C, 3 horas y con un flujo de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  a partir de muestras con una tratamiento de impregnación de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  con 0.2M y diferentes tiempos de reacción y con diferente concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ .**

Nombre	Superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Volumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )		D poro promedio (nm)
	BET	Meso	Total	Meso	
PL5NFC002	3.1	2.6	0.01	0.01	15.2
PL5NFC004	6.0	5.3	0.02	0.02	15.1
PL5NFC01	14.8	12.1	0.04	0.04	10.7
PL5NFC02	29.5	21.0	0.07	0.06	8.9

### VI.1.2.1.2. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.

Los espectros ATR de los tratamientos de formación de NFC del vidrio PL5 a partir de diferente concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  han sido representados en la Fig. VI- 28. A diferencia del vidrio PL5Ni02, ahora todos los espectros son similares al del PL5 original, resultado similar al que ocurría en el vidrio V50Ni02 antes y después de la formación de NFC. Es decir, las bandas asociadas al compuesto de Ni, situadas a  $984$  y  $670\text{ cm}^{-1}$  desaparecen cuando se forman NFC.

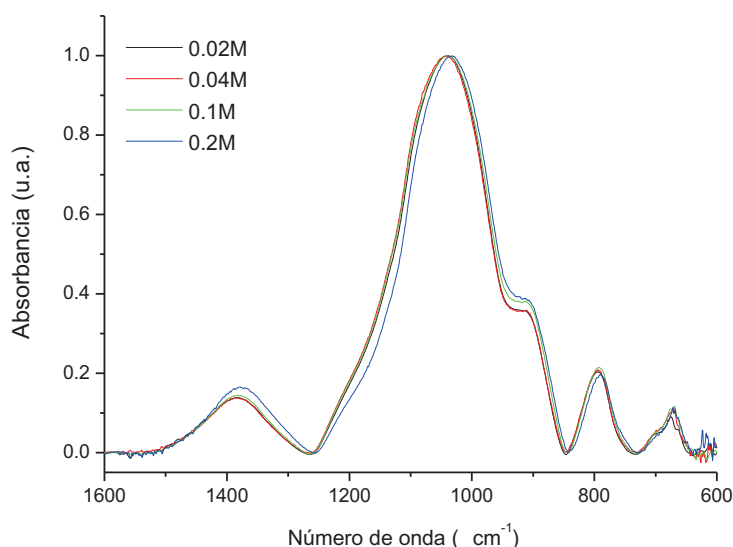


Fig. VI- 29 Espectros ATR de los tratamientos de formación de NFC a  $600\text{ °C}$ , durante 3h y con una relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$   $100:100\text{ cm}^3/\text{min}$  en el vidrio PL5 a partir de impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  a diferente concentración comprendida entre 0.02 y 0.2M.

### VI.1.2.2. Influencia de la concentración de metano.

En la Tabla VI.- 20 se muestran los resultados obtenidos sobre la formación de NFC en el vidrio PL5Ni02 tratado con relaciones  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:100 o 100:0. Puede comprobarse cómo el resultado obtenido con relación 100:0 tiene un contenido en C ligeramente inferior con respecto al de 100:100, lo que indicaría una menor cantidad de nanofibras formadas.

Tabla VI.- 20 Resumen de los experimentos de formación de nanofibras de carbono realizado en el vidrio PL5 con diferente relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ .

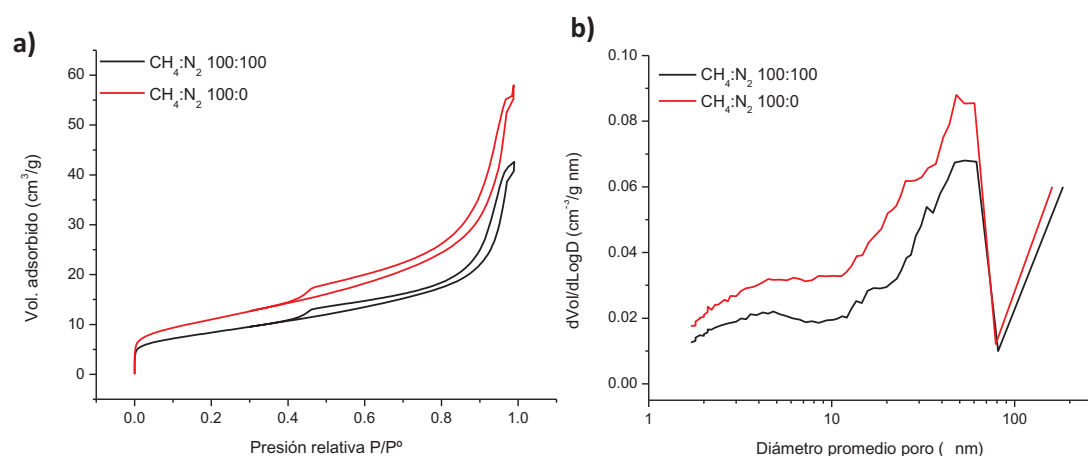
Nombre	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$	T (°C)	t(h)	Relación $\text{CH}_4:\text{N}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Ni(%)	C (%)
PL502C-100:100	0.2M 90 °C 48h	600	3	100:100	3.8	13.5
PL502C-100:0				100:0		11.8



#### VI.1.2.2.1. Adsorción de nitrógeno.

En la Fig. VI- 30 se muestran las isothermas y distribuciones de poros del vidrio PL5Ni02 tratado con las relaciones 100:100 y 100:0 de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ . En los dos tratamientos se observa un isoterma tipo IV con ciclo de histéresis tipo H3 pero con un ligero aumento de volumen adsorbido en el tratamiento de 100:0. De la misma manera, los dos tratamientos presentan una distribución de poro similar, con un distribución muy ancha que presenta un mayor volumen entre 60 y 80 nm, pero en la que también se pueden apreciar poros más pequeños centrados sobre los 4 nm.

Por último, en la Tabla VI.- 21, se han recogido los valores de superficie específica, volumen y diámetro promedio de poros. Aquí se observa que el tratamiento con 100:0 presenta tanto superficie como volumen de poros ligeramente superiores a los de los del tratamiento con 100:100 lo que sugeriría que para este tratamiento (de mayor concentración de  $\text{CH}_4$ ) la cantidad de NFC es mayor. Sin embargo, dado que el contenido en C es ligeramente superior para el tratamiento realizado con la relación 100:100 los citados mayores valores de superficie y volumen deben estar originados por diferente grado de compactación entre las nanofibras.



**Fig. VI- 30. a) Isothermas y b) distribución de poros del vidrio PL5Ni02 con un tratamiento de formación de NFC a 600 °C, 3 horas y con un relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ .**

**Tabla VI.- 21 Resumen de adsorción de nitrógeno de formación de NFC en PL5 a 600 °C, 3 horas y con un flujo de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  y 0:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  a partir de muestras con una tratamiento de impregnación de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  con 0.2M.**

Nombre	Superficie ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		Volumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )		D poro promedio (nm)
	BET	Sup. Meso	Vol. total	Vol. Meso	
PL502C – 100:100	29.5	21.0	0.07	0.06	8.9
PL502C – 100:0	39.4	30.1	0.09	0.08	9.1

### VI.1.2.2.2. Espectroscopía Raman.

En la Fig. VI- 31 se muestran los espectros Raman del vidrio PL502C en el que se han formado nanofibras de carbono empleando las dos relaciones  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ . En estos espectros se observan las mismas bandas D, G y G' situadas a 1350, 1610 y 2700  $\text{cm}^{-1}$  debidas a las NFC formadas. En ambos casos los espectros son muy similares y la única diferencia está en el aumento de la intensidad de la banda D, con lo que los índices de grafitización  $I_D/I_G$  son de 1.75 y 1.54 para las relaciones 100:0 y 100:100, respectivamente, lo que indica una menor cristalinidad en el C cuando solamente se emplea  $\text{CH}_4$  para obtener las nanofibras. En la Tabla VI.- 22 se recogen dichos valores.

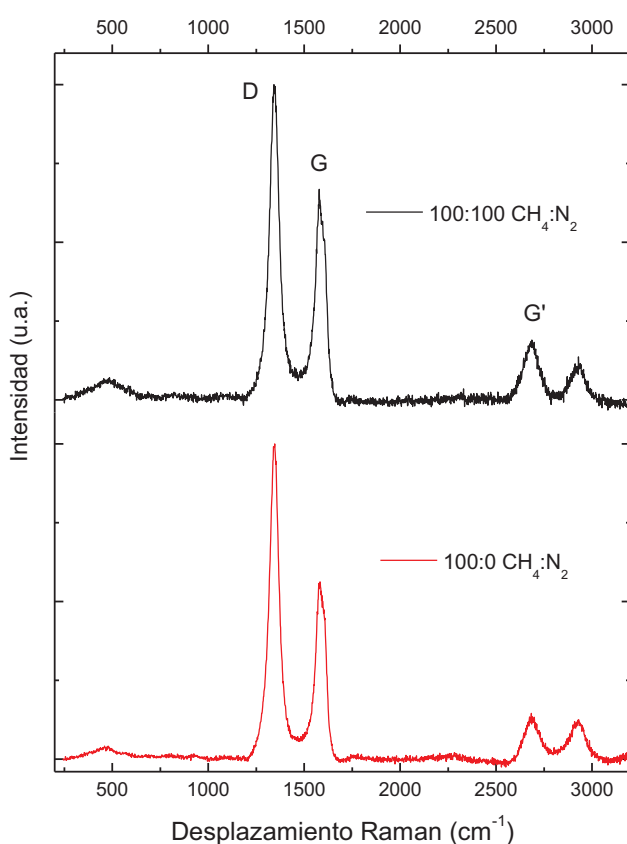


Fig. VI- 31. Espectros Raman del vidrio PL502C tratado con diferentes relaciones  $\text{CH}_4:\text{N}_2$

Tabla VI.- 22. Resultados Raman del vidrio PL502C tratado con diferentes relaciones  $\text{CH}_4:\text{N}_2$

$\text{CH}_4:\text{N}_2$	100:0	100:100
D ( $\text{cm}^{-1}$ )	1344	1345
D (FWHM) ( $\text{cm}^{-1}$ )	53	54
G ( $\text{cm}^{-1}$ )	1585	1585
G (FWHM) ( $\text{cm}^{-1}$ )	52	55
$I_D/I_G$	1.75	1.54

### VI.1.2.2.3. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

La oxidación en aire de las nanofibras de carbono obtenidas en los tratamientos realizados en el vidrio PL5Ni02 y relaciones 100:100 y 100:0 de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  ha sido estudiada mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. En la Fig. VI- 32 se muestran las curvas obtenidas.

En la Tabla VI.- 23 se han recogido los resultados obtenidos mediante TG-DSC. En ambos tratamientos se observan dos procesos exotérmicos, la oxidación del carbono amorfo menos resistente (405-407 °C) y la del carbono más resistente (599-615 °C). Aunque en ambos tratamiento el contenido en carbono es similar (11.8 y 13.5) la primera pérdida debida al carbono amorfo es mayor para el tratamiento 100:0, mientras que la segunda asociada a NFC es más abundante para el tratamiento 100:100. Por lo tanto, cuando el gas portador sólo es  $\text{CH}_4$  se forma más C amorfo y menos nanofibras.

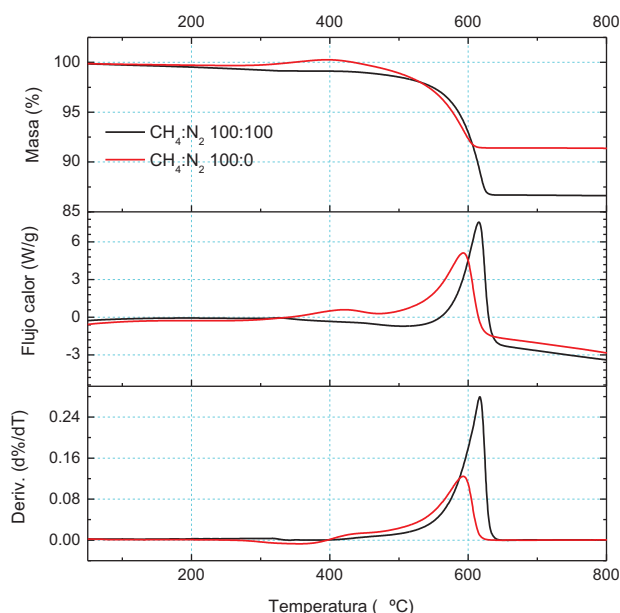


Fig. VI- 32. TG-DSC en aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min del vidrio PL5NFC sometido a un tratamiento térmico a 600 °C, durante 3 horas y con un flujo de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  y de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Tabla VI.- 23. Resumen de TG-DSC en aire de tratamientos de PL5Ni02 a 600 °C, durante 3 horas y con un flujo de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  y de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

$\text{CH}_4:\text{N}_2$	C	Pico DTG 1	Pérdida masa	Pico DTG 2	Pérdida masa	Pico DTG 3	Pérdida masa	Pérdida masa total
( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	%	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(%)
100:100	13.5	-	-	407	0.8	612	11.9	12.7
100:0	11.8	270	-0.2	405	1.2	599	7.8	10.0

## **VI.2. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PORO EN LA FORMACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO IN SITU.**

En el siguiente epígrafe se van a comparar los productos obtenidos a partir tanto de vidrios experimentales como de comerciales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  y sometidos a un tratamiento térmico a 600 °C, durante 3 horas en corriente de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Se han estudiado de forma conjunta para comparar la influencia del tamaño de poro en el vidrio de partida. En la Tabla VI.- 24 se recogen los experimentos realizados así como el contenido en Ni inicial, el tamaño de poro medio y el contenido en C formado tras el experimento.

Tabla VI.- 24 Resumen de los experimentos de formación de NFC realizados en los vidrios experimentales y comerciales con el mismo tratamiento térmico (600 °C y 3 horas) y relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  (100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ ).

Vidrio	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$	Dporo (nm)	Ni (%)	C (%)	Diámetro. NFC (nm)
V75002C	0.02M 90 °C 48h	7	(0.4)*	0.9	-
V64002C		100	(1.0)*	1.1	-
V61002C		200	(1.1)*	1.2	-
V50002C		600	(0.9)*	2.2	-
PL5002C		2500	(0.3)*	0.8	-
V7502C	0.2M 90 °C 48h	3	3.6	2.5	27
V6402C		5	9.5	5.4	27±6
V6102C		70	9.9	7.5	27±6
V5002C		600	17.9	8.0	27±6
PL502C		2500	3.8	13.5	37±8
PL402C		13000	(1.7)*	1.5	32±7
PL302C		28000	(1.1)*	0.8	34±8
PL202C		70000	(1.1*)	0.3	-
PL102C		130000	(1.1)*	0.2	-

\*Contenido en Ni calculado a partir de datos de pH.

Como se ha visto en este Capítulo, la cantidad de nanofibras formadas depende fundamentalmente del contenido en Ni depositado sobre el vidrio. Por lo tanto, para estudiar también la influencia del tamaño de poro del vidrio se ha preferido separar en dos grupos los vidrios estudiados. En uno se han seleccionado vidrios con poros de tamaño en el intervalo

comprendido entre 4 y 2500 nm y se han recubierto con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M, es decir los vidrios V75Ni002, V64Ni002, V61Ni002, V50Ni002 y PL5Ni002, y en otro grupo se ha variado el tamaño de poro entre 4 y 130000 nm (todos los vidrios) pero se han recubierto los vidrios con  $\text{Ac}(\text{NiO})_2$  0.2M para así obtener una mayor concentración de Ni en superficie.

En la Tabla VI.- 24 se puede comprobar cómo cuando la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  utilizada es de 0.02 M se obtienen bajos contenidos en C, lo que es debido al bajo contenido de Ni independientemente del diámetro de poro de los vidrios.

Por otro lado, cuando la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  es de 0.2M en todos los vidrios ya sean experimentales o comerciales el contenido en C observado está determinado tanto por la cantidad de Ni como por el diámetro de poro. Así se puede ver en la Tabla VI.- 24 que en los vidrios de tamaño de poro menor a 600 nm el contenido en C aumenta tanto con el contenido en Ni como con el tamaño de poro, pero a partir de 600 nm el factor más importante es el contenido en Ni. Esta conclusión también se puede comprobar en los vidrios primeros que habían sido tratados con 0.02 M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . Así, los vidrios que presenta un contenido en Ni muy pequeño (< 2%) la formación de NFC está limitada. La necesidad de una concentración mínima de partículas catalíticas para que se formen NFC ya había sido previamente observada por Emmenegger et al. [369].

## **VI.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.**

### **VI.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido.**

En la Fig. VI- 33 se muestran las micrografías obtenidas para los vidrios que presentaban un menor diámetro de poro (V75002C, V64002C, V61002C y V50002C) impregnados con una concentración 0.02M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ . Tal y como puede apreciarse se han formado NFC de un tamaño similar y, debido a la pequeña cantidad de Ni depositada sobre el vidrio, esta cantidad de NFC es bastante pequeña. En todos los casos se puede comprobar también cómo la matriz vítrea conserva la morfología de la separación de fases original, (Fig.III-2, del capítulo III).



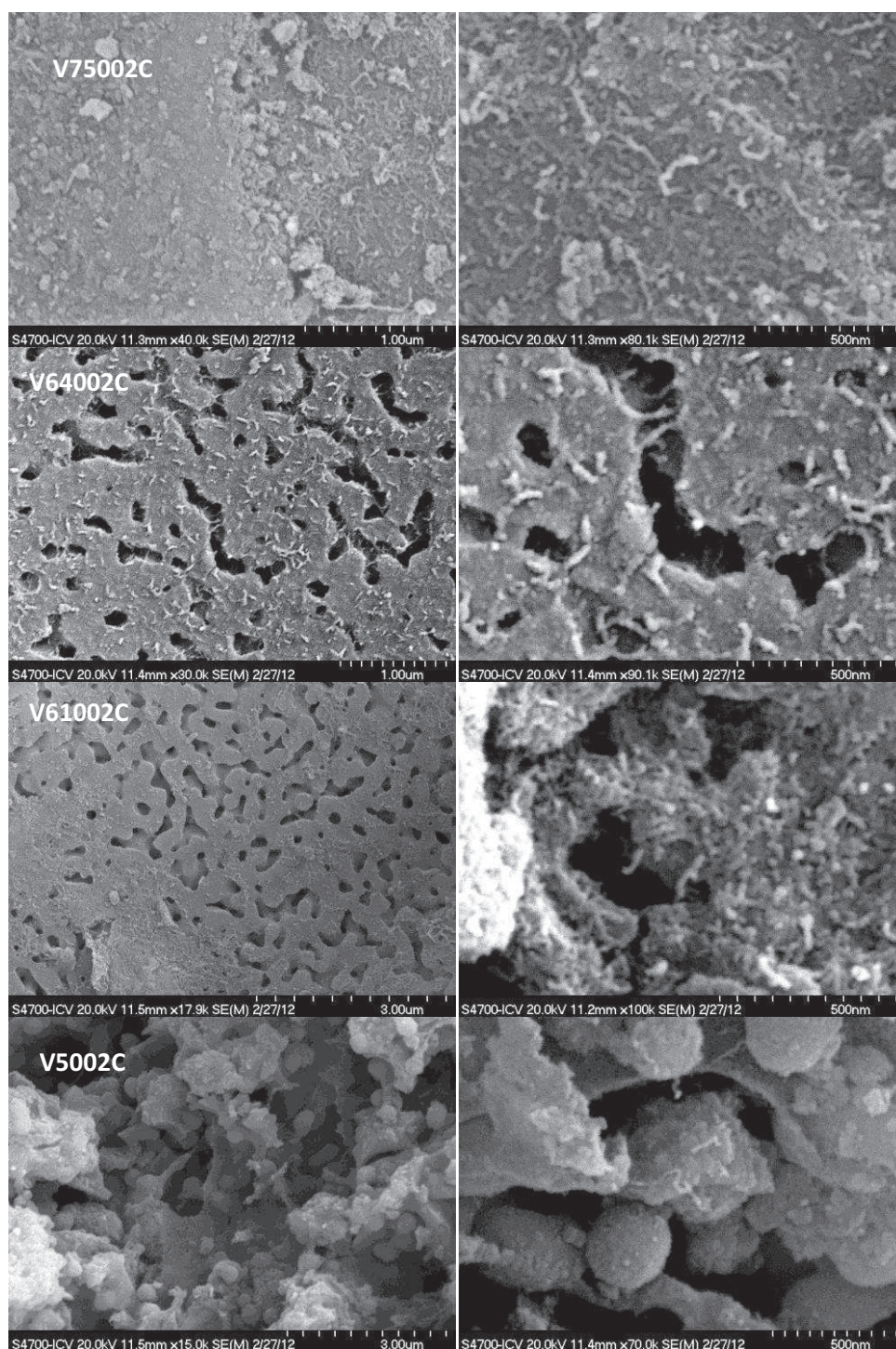
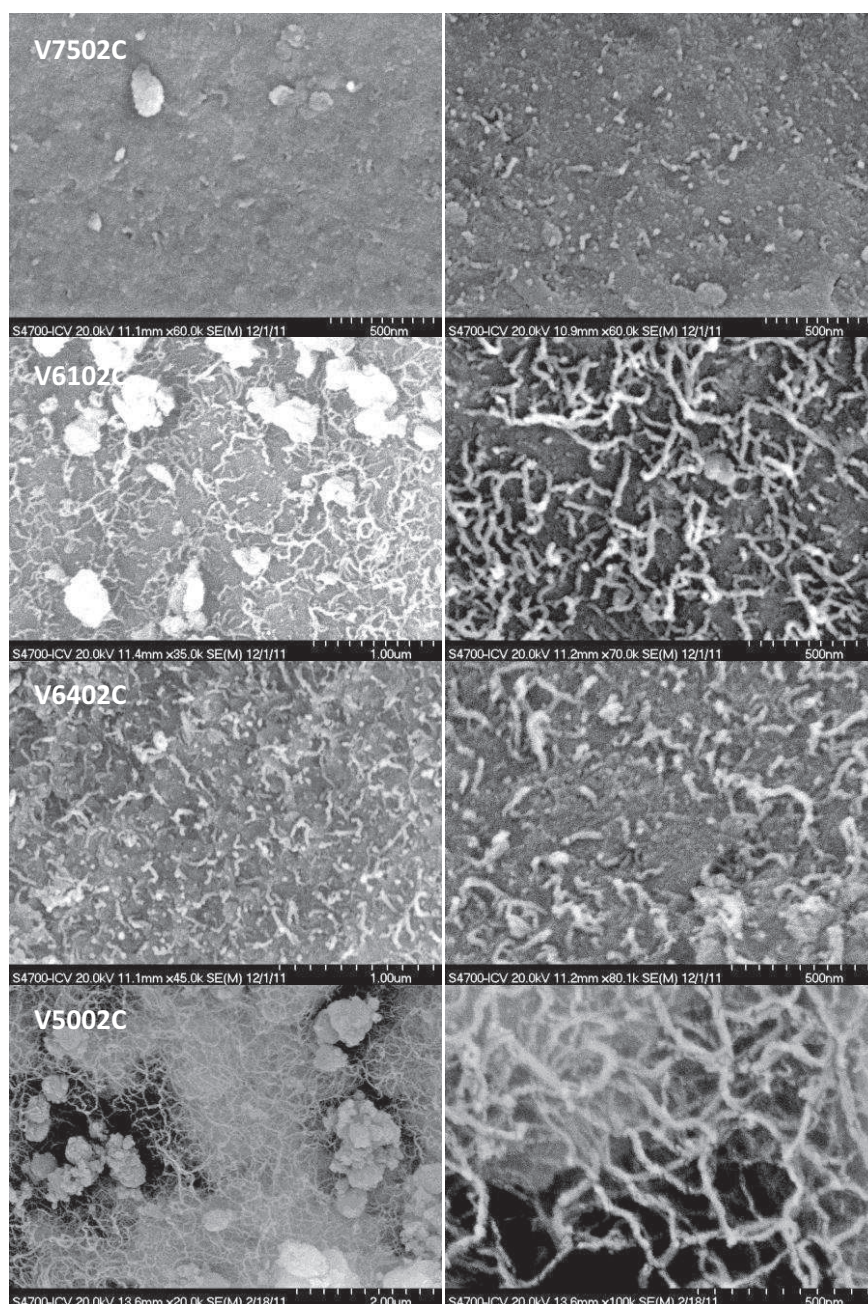


Fig. VI- 33. Micrografías de MEB de los vidrios experimentales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 M

A continuación se muestran las microfotografías obtenidas mediante MEB de los vidrios impregnados con 0.2M de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  ya sean tanto vidrios experimentales (Fig. VI- 34) como comerciales (Fig. VI- 35). En los vidrios de menor tamaño de poro (experimentales V75Ni02, V64Ni02, V61Ni02 y V50Ni02) se observa cómo la concentración de NFC es



dependiente del contenido en Ni depositado el cual, a su vez, es proporcional al tamaño de poro. Por otro lado, se observa que las NFC se han generado de una manera homogénea a lo largo de toda la superficie del vidrio y el tamaño calculado es muy similar en todos los casos siendo próximo a los 30 nm, todos los valores están incluidos en la Tabla VI.- 24. Es de destacar que en el vidrio V7502C, cuyos poros son los más pequeños, las NFC deben encontrarse en el interior de dichos poros observándose solamente el final o extremos finales de las nanofibras. Por otro lado, cuanto más grande es el tamaño de poro mayor es la cantidad de nanofibras que aparecen en la superficie del vidrio.



**Fig. VI- 34: Microfotografías de MEB de los vidrios experimentales con NFC impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M.**



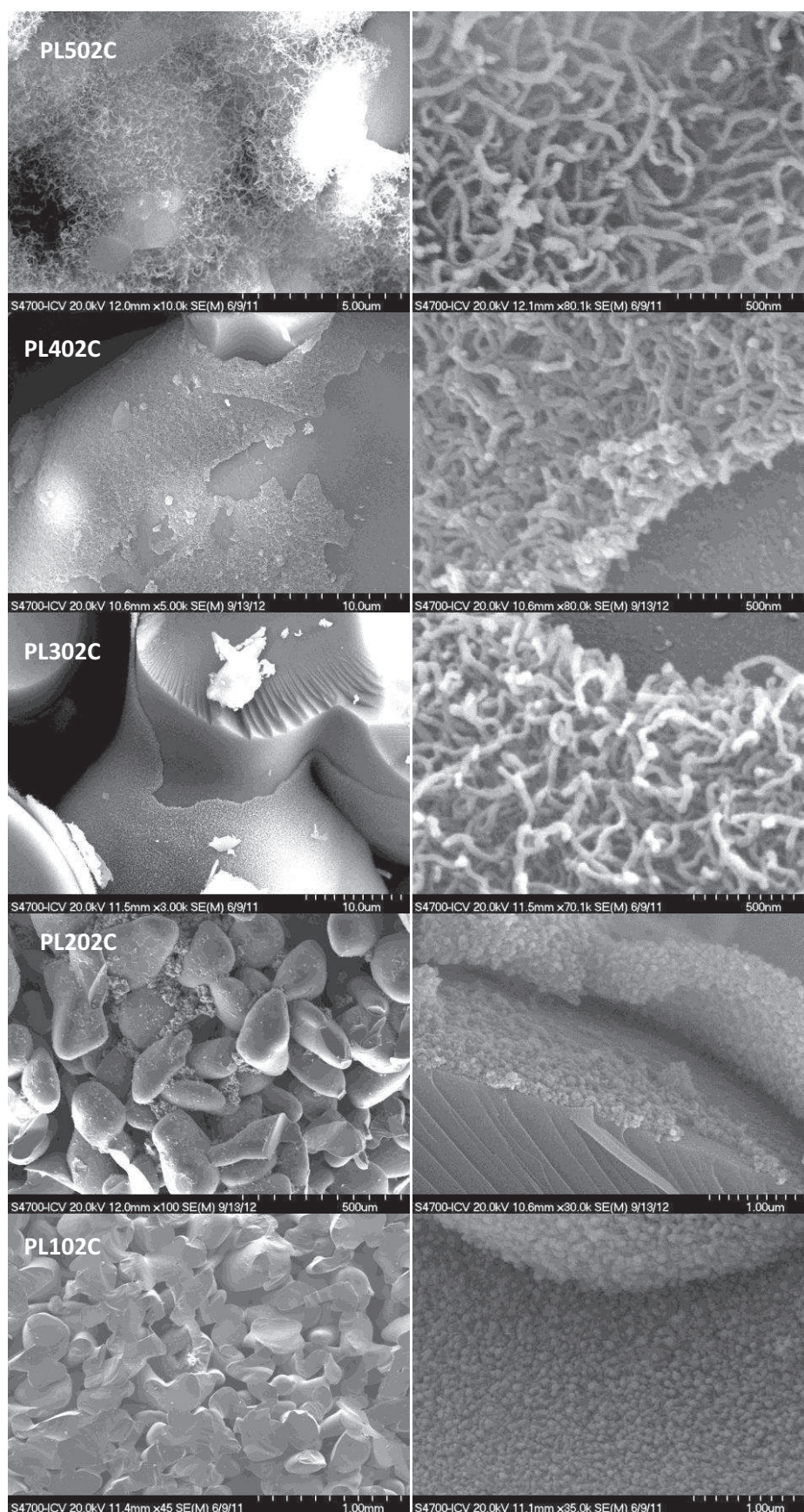


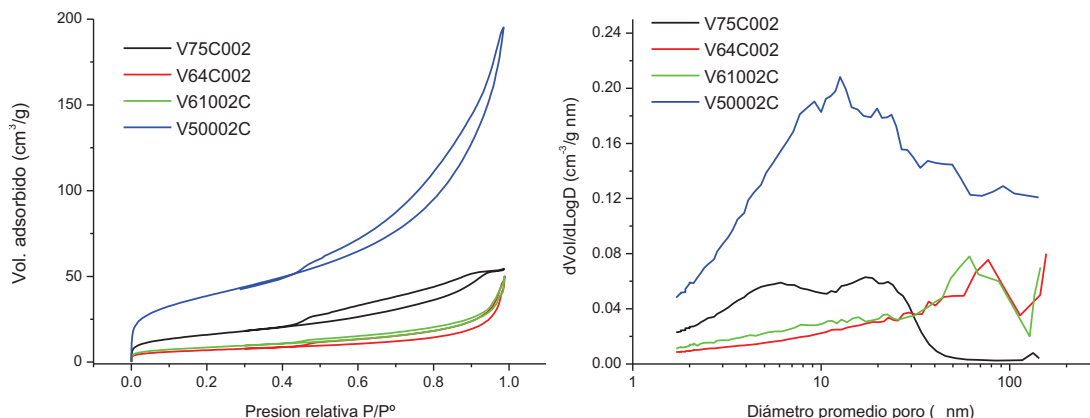
Fig. VI- 35. Micrografías de MEB de los vidrios comerciales con NFC impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M.



En cuanto a los tratamientos realizados con vidrio comerciales (Fig. VI- 35), que son los que presentan mayor diámetro de poro tal y como se ha comentado anteriormente el contenido de Ni depositado sobre la superficie de vidrio es muy inferior al de los vidrios con menor diámetro de poro (experimentales) y además a medida que aumenta el diámetro de poro, el contenido en C es prácticamente despreciable, de hecho para los PL2 y PL3 es menor de 0.5 (Tabla VI.- 24). Estos resultados concuerdan con lo observado en las microfotografías (Fig. VI- 35), donde para el vidrio PL502C se observa la formación abundante de NFC sobre la superficie del vidrio de una manera muy homogénea. Por otro lado, para el caso de PL402C y PL302C (de tamaño de poro mayor que el anterior) se observa cómo se han formado NFC sobre la superficie de vidrio que ha sido impregnada con el catalizador no ocupando ésta toda la superficie del vidrio, por lo que las NFC no son tan abundantes. En esto tres casos, el diámetro de las NFC es homogéneo (37, 32 y 34 nm para PL502C, PL402C y PL302C, respectivamente) y ligeramente superior al encontrado para los vidrios comerciales (Tabla VI.- 24). Para los vidrios PL402C y PL302C se observa como la capa depositada de catalizador se ha despegado de la matriz de vidrio. Para los vidrios de un tamaño de poro superior (PL202 y PL102C) no se observa la formación de NFC y únicamente es apreciable la capa del catalizador depositada sobre la matriz vítrea formando aglomerados, la cual puede verse como en ciertas zonas no está adherido a la superficie del vidrio.

#### **VI.2.1.2. Adsorción de nitrógeno.**

En la Fig. VI- 36 a) se muestran las isotermas de adsorción y en la Fig. VI- 36 b) las distribuciones de poros de los vidrios experimentales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M, y tratados a 600 °C, durante 3 horas y flujo de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Tanto las isotermas tipo IV con ciclo de histéresis H2 como las distribuciones de poros observadas son muy similares a las de los vidrios impregnados de partida (Fig.V-5 a) y b) respectivamente) lo que concuerda con el bajo contenido en C determinado por análisis químico pero también indica que el propio tratamiento térmico no ha producido un cambio en la porosidad.



**Fig. VI- 36 a) Isothermas, b) distribución de tamaño de poros de vidrios experimentales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M, y tratados a 600 °C, durante 3 horas y flujo de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ .**

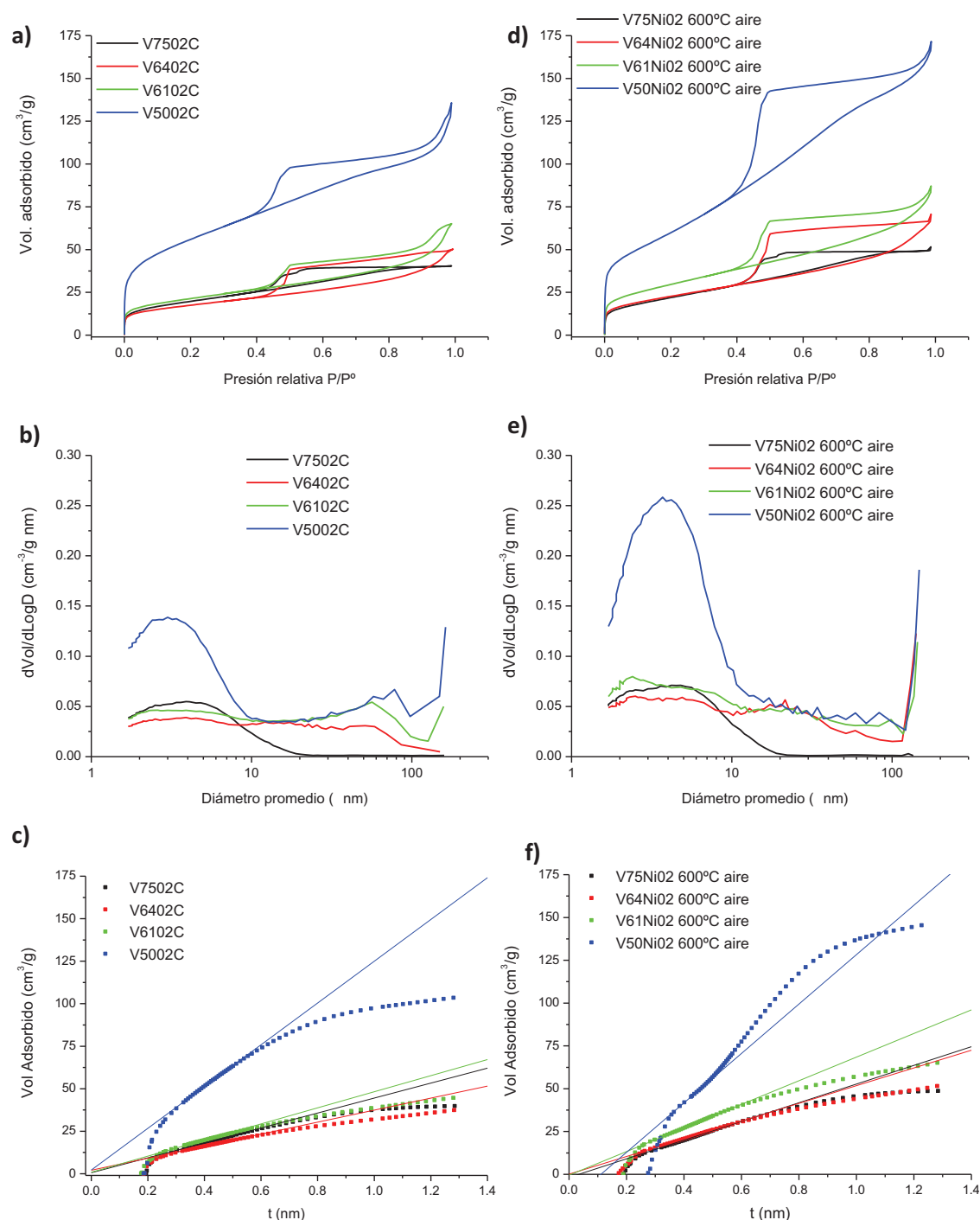
En la Fig. VI- 37 a) se han representado las isothermas de adsorción, en la Fig. VI- 37 b) la distribución de tamaño de poros y en la Fig. VI- 37 c) la t-plot de los tratamientos realizados con una impregnación de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M, a 600 °C, 3h y una relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100. También, para el caso de los vidrios experimentales, se ha realizado una comparación con las isothermas, distribuciones y t-plots obtenidas cuando dichos vidrios tratados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  eran tratados en atmósfera de aire (Fig. VI- 37 d), e) y f), respectivamente). Dicha comparación no se ha realizado con los vidrios comerciales dado que éstos no poseían poros de tamaño adecuado para poder medirlos mediante adsorción de nitrógeno, es decir micro y mesoporos.

En los tratamientos de los vidrios experimentales con NFC (Fig. VI- 37 a)) se observa el mismo tipo de isothermas que tenían antes del tratamiento (Fig. V-5, del capítulo V), siendo éstas de tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H2. En ellos se observa la disminución de la amplitud del ciclo de histéresis y del volumen adsorbido cuando se forman nanofibras, es decir ésta formación es la que ha determinado los cambios observados en la porosidad.

Con respecto a la distribución de tamaño de poro se observa que éstas disminuyen en intensidad (es decir en volumen de poros) al aumentar el contenido en nanofibras. Las distribuciones están comprendidas entre 2 y 10 nm, siendo similares a las de los vidrios tratados en aire. En algunos casos se observa un pequeño máximo entre 40-60 nm que puede estar asociado a los poros formados por estar las NFC muy próximas entre sí.

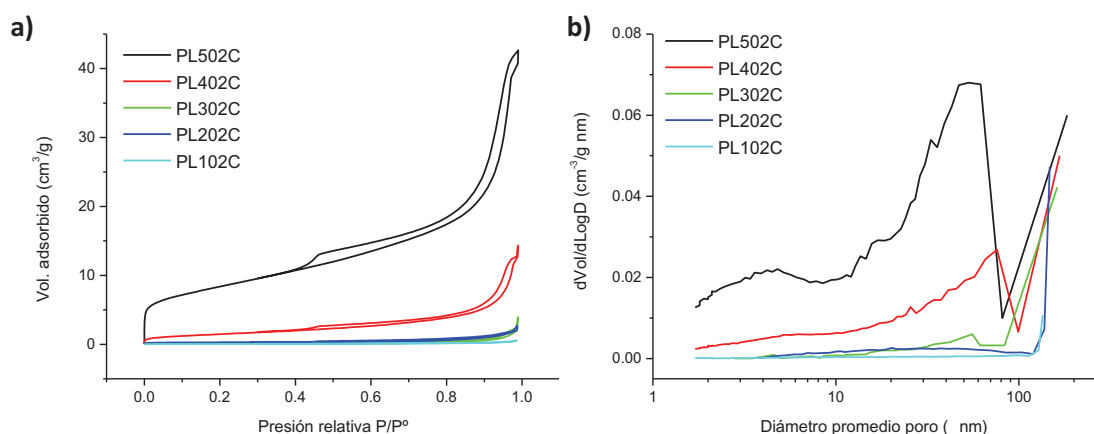
En cuanto a la formación de microporos se observa mediante la t-plot (Fig. VI- 37 c)) que en todos los casos los materiales presentan microporos. Para los vidrios experimentales de menor diámetro de poro (V75Ni02, V64Ni02 y V61Ni02) tratados tanto en  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  como en aire se observa la presencia de microporos igual que en los vidrios impregnados originales (Fig.V-5,

del capítulo V). Por otro lado, la representación t-plot de los tratamientos en  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  y aire del vidrio V50Ni02 presentan grandes diferencias, con una desviación inicial hacia arriba en el tratamiento en aire propia de una material mesoporoso y que indica que posee una cantidad mucho menor de microporos que el tratamiento en  $\text{CH}_4:\text{N}_2$ .



**Fig. VI- 37.** a) Isothermas y b) distribución de tamaño de poros y c) t-plot de vidrios experimentales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M, y tratados a 600 °C, durante 3 horas y flujo de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ , d) isothermas e) distribución de tamaño y f) t-plot de los mismos tratamiento pero en aire.

Por otro lado, la porosidad observada en los vidrios comerciales porosos está también directamente relacionada con el contenido en NFC. De acuerdo a sus isothermas, los vidrios PL1NFC, PL2NFC y PL3NFC son materiales no porosos o macroporosos. Por otro lado, en el vidrio PL4NFC, aunque con un contenido bajo de NFC, se pueda observar una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis H3, y en su distribución de tamaño de poro se observa un incremento del volumen adsorbido para poros comprendidos entre 30 a 80 nm. Este resultado puede estar relacionado con la presencia de NFC. Por último, en el vidrio PL5NFC, se observa una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis H3 con un considerable aumento del volumen adsorbido con respecto de los demás, lo que es consecuencia del mayor número de NFC tal y como se había observado por microscopía electrónica. Además en la distribución de tamaño de poros se observa un aumento del volumen adsorbido para poros entre 30-80 nm lo que de nuevo debe de estar relacionado con poros formados por NFC próximas entre sí.



**Fig. VI- 38. a)Isothermas y b) distribución de tamaño de poros vidrios comerciales impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M, y tratados a 600 °C, durante 3 horas y relación de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ .**

Los valores de superficie específica, volumen de poros y diámetro promedio de los distintos tratamientos están recogidos en la Tabla VI.- 25. Cuando se realiza el tratamiento de formación de NFC con una impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M, en los vidrios experimentales, no se observan variaciones de la porosidad con respecto al vidrio sin tratamiento (Tabla V.4- del capítulo V), lo que concuerda tanto con el bajo contenido en C observado como con las imágenes de microscopía electrónica. Por otro lado cuando la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  es de 0.2 M, en los vidrios experimentales se puede observar una disminución de la superficie específica y del volumen de poros al aumentar el contenido del contenido en C.

Tabla VI.- 25. Resumen de adsorción de nitrógeno de la los tratamientos de formación de NFC de los vidrios experimentales y comerciales a 600 °C, 3 horas y flujo de CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> 100:100 cm<sup>3</sup>/min. Además también se han recogido los resultados del mismo tratamiento térmico realizado en aire.

Nombre	C(%)	Superficie (m <sup>2</sup> /g)			Volumen (cm <sup>3</sup> /g)			D poro (nm)
		BET	Micro	Meso	Total	Micro	Meso	
Vidrios Experimentales CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> ; 0.02 M (NiAcO) <sub>2</sub>								
V75002C	0.9	56.4	14.3	40.6	0.08	0.001	0.07	6.0
V64002C	1.1	24.1	5.3	16.6	0.08	0.003	0.07	12.9
V61002C	1.2	29.8	6.5	20.9	0.08	0.003	0.07	10.3
V50002C	2.2	136.9	-	109.4	0.30	-	0.26	8.8
Vidrios Experimentales CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> ; 0.2 M (NiAcO) <sub>2</sub>								
V7502C	2.5	70.2	27.0	41.0	0.06	0.01	0.04	3.6
V6102C	7.8	74.4	30.2	43.0	0.10	0.02	0.08	5.4
V6402C	5.4	61.0	19.4	35.3	0.08	0.02	0.06	5.1
V5002C	8.0	197.1	83.6	106.4	0.22	0.05	0.15	4.4
Vidrios Experimentales Aire; 0.2 M (NiAcO) <sub>2</sub>								
V75Ni02air	0.0	81.5	39.2	55.9	0.08	0.03	0.06	3.9
V61Ni02air	0.0	81.5	28.4	53.0	0.11	0.02	0.09	5.4
V64Ni02air	0.0	107.2	28.4	68.0	0.13	0.02	0.10	5.0
V50Ni02air	0.0	223.2	-	180.7	0.27	-	0.21	4.8
Vidrios Comerciales CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> ; 0.2 M (NiAcO) <sub>2</sub>								
PL102C	0.2	0.2	-	0.2	0.001	-	0.001	19.1
PL202C	0.3	0.9	-	0.6	0.004	-	0.004	19.2
PL302C	0.8	0.4	-	0.5	0.01	-	0.01	61.1
PL402C	1.5	5.5	-	5.3	0.02	-	0.02	16.1
PL502C	13.5	29.5	-	21.0	0.07	-	0.06	8.9

Finalmente, en los vidrios comerciales son los vidrios PL1NFC, PL2NFC, PL3NFC los que muestran una superficie específica y un volumen de poros similar a las de las muestras sin tratamiento. Por otro lado, en el vidrio PL4NFC se observa un ligero aumento del volumen de mesoporos, mientras que en el PL5NFC hay un claro aumento tanto de la superficie como del volumen de mesoporos, hecho que es debido a la formación de NFC.

Se puede afirmar, en resumen, que tanto en los vidrios experimentales como en los comerciales se produce un cambio en la porosidad de las muestras debido a la presencia de las NFC. En los vidrios experimentales se produce una disminución de la superficie y del volumen debido a la ocupación de los poros presentes en el vidrio, pero a la vez, se generan poros de entre 30-80 nm asociados a la proximidad entre sí de las NFC. En los vidrios comerciales la porosidad observada también se asocia con la formación de NFC en los poros de gran tamaño de estos vidrios. La distribución de poros también presenta un máximo entre 30-80 nm como en los vidrios experimentales.

### VI.2.1.3. Espectroscopía Raman.

En la Fig. VI- 39 se comparan los espectros de los diferentes vidrios (experimentales y comerciales) tratados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2 M.

En todos los vidrios se puede observar las bandas D, G y G' características de las NFC formadas, incluso en los vidrios PL2NFC y PL1NFC que prácticamente no se detectaban ni mediante el contenido el carbono (0.3 y 0.2, respectivamente (Tabla VI.- 24)) ni mediante MEB (Fig. VI- 35).

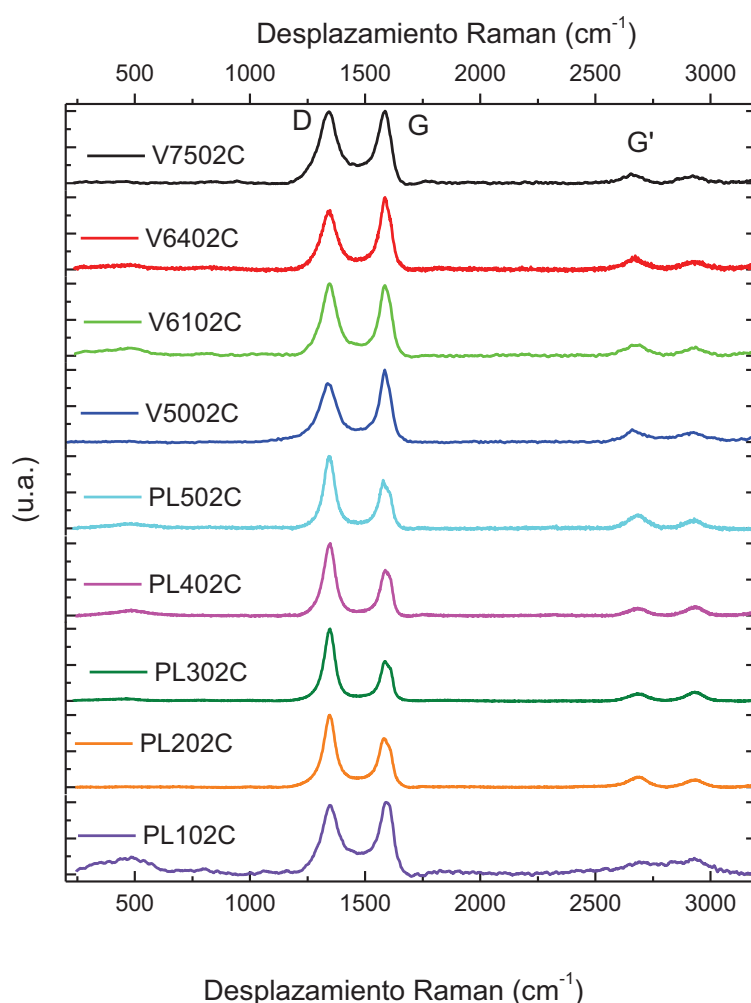


Fig. VI- 39. Espectros Raman de los tratamientos de formación de NFC de los vidrios a 600 °C, 3 horas y con un flujo de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

En los vidrios de menor tamaño de poro, (vidrios experimentales) a medida que aumenta el dicho tamaño (desde V7502C hasta V5002C) la cantidad de NFC formada se

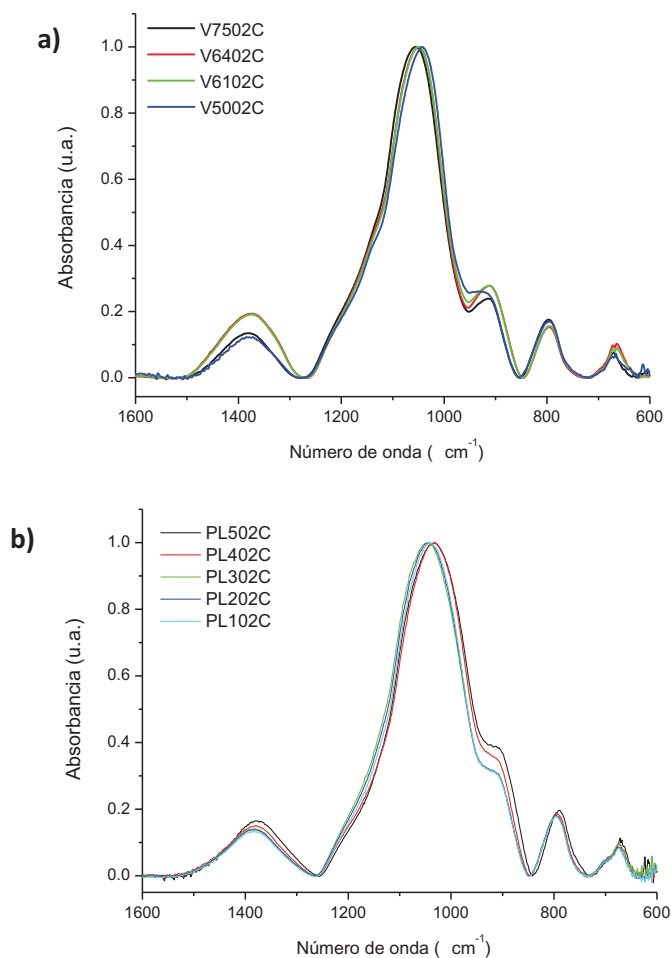
incrementa. Sin embargo, las NFC formadas son bastante similares (desplazamientos y anchura de Dy G muy parecidos) y como consecuencia dan lugar a índices de grafitización también muy parecidas entre sin entorno a 1. En el caso de los vidrios de mayor tamaño de poro (vidrios comerciales) al aumentar el tamaño disminuye drásticamente la cantidad de NFC formadas. No obstante, estas NFC presentan un índice de grafitización superior a las anteriores (1.3-1.8) indicando que presentan menor orden. Cabe destacar que para el caso del vidrio comercial PL102C que apenas presenta C tras el tratamiento es el que presenta el índice de grafitización menor de todos los vidrios comerciales.

**Tabla VI.- 26: Información obtenida de los espectros Raman para los vidrios con diferente tamaño en los que se han generado NFC a 600 °C (3h) .**

	V75 02C	V64 02C	V61 02C	V50 02C	PL5 02C	PL4 02C	PL3 02C	PL2 02C	PL1 02C
Diámetro poro(nm)	3	5	70	600	1300	13000	28000	70000	130000
C (%)	2.5	5.4	7.5	8.0	13.5	1.5	0.8	0.3	0.2
D (cm <sup>-1</sup> )	1342	1344	1345	1340	1345	1345	1346	1346	1351
FWHM D (cm <sup>-1</sup> )	95	78	75	93	54	56	53	61	99
G (cm <sup>-1</sup> )	1582	1587	1587	1586	1585	1591	1590	1585	1590
FWHM G (cm <sup>-1</sup> )	64	54	57	55	55	49	51	61	68
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	1.0	0.8	1.0	0.8	1.6	1.6	1.8	1.4	1.3

#### **VI.2.1.4. Espectroscopía de reflectancia total atenuada.**

En el siguiente epígrafe se ha estudiado la variación de la estructura de los vidrios con diferente tamaño de poro (comerciales y experimentales) sometidos a un tratamiento de formación de NFC mediante la espectroscopía de ATR. Los espectros obtenidos se exponen en la Fig. VI- 40 (a) y (b), respectivamente. Tanto en los vidrios experimentales como en los vidrios comerciales no se detectan las bandas asociadas a la presencia de hidrosilicato de Ni (980 y 670 cm<sup>-1</sup>, asociadas a  $\nu\text{SiONi}$  y  $\delta\text{SiONi}+\delta\text{OH}$  respectivamente). Tal y como se ha comentado anteriormente para el vidrio V5002C y PL502C (Fig. VI- 8, Fig. VI- 13) que no se observen las bandas asociadas a SiONi está indicando conversión de Ni<sup>+2</sup> a Ni metálico.



**Fig. VI- 40. a)** Espectros ATR de los tratamientos de formación de NFC a 600 °C, 3h y un flujo de  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  100:100  $\text{cm}^3/\text{min.}$  de vidrios experimentales y **b)** comerciales a partir de una impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M.

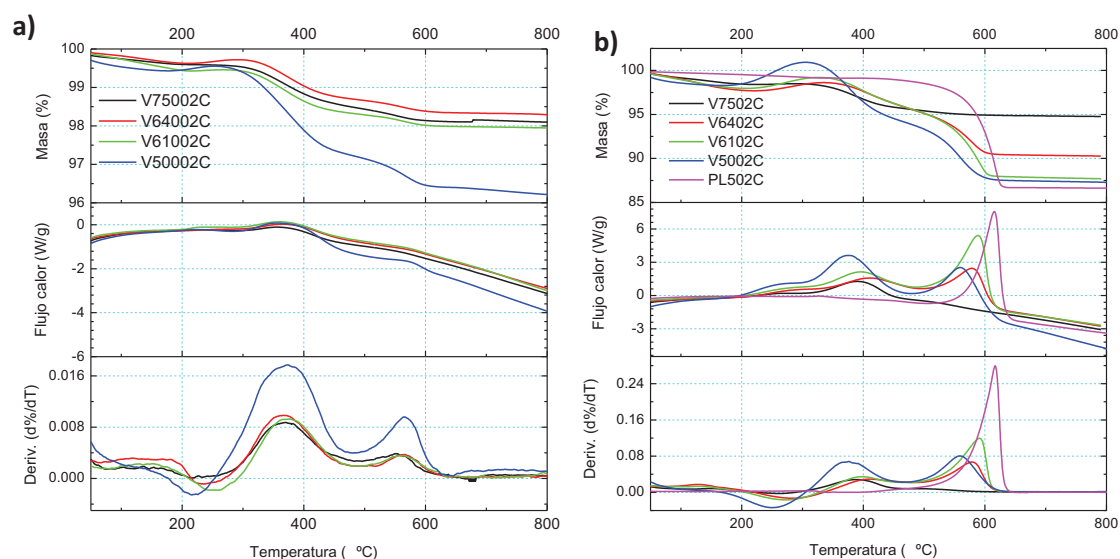
### VI.2.1.5. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

En el siguiente epígrafe se estudia mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido la oxidación en aire de las NFC obtenidas en los vidrios en función de diámetro de poro, cuando se han empleado diferentes condiciones de impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , 0.02 y 0.2 M (Fig. VI- 41 a) y b), respectivamente) y las mismas condiciones de formación de NFC. Los datos extraídos a partir de estos análisis están recogidos en la Tabla VI.- 27.

Tal y como se ha comentado anteriormente, en los vidrios experimentales impregnados con la concentración menor de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , (0.02M) debido a la baja deposición de Ni sobre el vidrio la cantidad de material carbonoso (carbono amorfo y NFC) formada es muy pequeña. A partir de los resultados obtenidos mediante el estudio conjunto de TG/DTG y DSC



se observan tres procesos exotérmicos en los intervalos de 220-280 °C; 340-410 °C; 503-592 °C correspondientes a la oxidación de Ni, la oxidación de C amorfo y/o condensación y degradación por parte de los silanoles y finalmente la oxidación de C de NFC. En todos los casos, la contribución de los procesos correspondiente a la oxidación tanto de carbono amorfo como de NFC son muy similares independientemente del vidrio de partida, pero es ligeramente superior para el vidrio V50002C que es que presenta un mayor contenido en Ni y por lo tanto en NFC. (Tabla VI.- 24).



**Fig. VI- 41. a) TG-DSC en aire de los vidrios experimentales a partir de una impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M, b) TG-DSC en aire de los vidrios experimentales y del vidrio comercial PL5 con NFC previa impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02M.**

Para la concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , 0.2M, en los vidrios experimentales, tal y como se ha comentado anteriormente al aumentar el diámetro de poro aumentan tanto el contenido de Ni depositado como la cantidad de material carbonoso formado. Sin embargo, gracias a estos análisis se observa que la cantidad de C amorfo y NFC es diferente dependiendo del vidrio. El vidrio V6102C es el que presenta una mayor cantidad de NFC y menor cantidad de carbono amorfo, seguido de V6402C, V502C y V7502C. Finalmente, para el caso de vidrio comercial únicamente se ha estudiado el vidrio PL502C que es en el que se forma una cantidad elevada de material carbonoso. Para este caso en concreto, se detecta la mayor cantidad de NFC frente a carbono amorfo de todos los vidrios estudiados. Sin embargo, esto puede ser debido a que en el vidrio comercial hay una menor cantidad de silanoles que no degradarían carbonoso y este sólo se oxidaría por efecto de la temperatura.

Tabla VI.- 27 Resumen de TG-DSC en aire de los vidrios experimentales con NFC impregnados con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.02 y 0.2M y del vidrio PL502C

Nombre	C	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pérdida masa
	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	Total(%)
V75002C	0.9	220	>0.05	370	1.1	550	0.4	1.5
V64002C	1.1	228	-0.1	340	0.9	510	0.4	1.3
V61002C	1.2	212	-0.1	368	1.2	566	0.3	1.5
V50002C	2.2	217	-0.1	371	2.4	566	0.9	3.5
V7502C	2.5	236	-0.1	388	2.7	503	1.0	3.7
V6402C	5.4	282	-1.0	410	3.0	578	5.2	8.2
V6102C	7.5	272	-1.2	399	3.5	592	8.0	11.5
V5002C	8.0	251	-2.6	384	6.6	559	6.8	13.4
PL502C	13.5	-	-	407	0.8	615	11.9	12.7

### **VI.3. CONCLUSIONES PARCIALES.**

La reacción del  $\text{CH}_4$  con el compuesto de Ni depositado sobre la superficie de los vidrios porosos da lugar a la formación de nanofibras de carbono tras un tratamiento a moderados valores de temperaturas (600 °C) y tiempos (3 horas). Las nanofibras obtenidas son de tipo fishbone o nanotubos de pared múltiple siendo en todos los casos de tamaño próximo a 11 nm y están distribuidas de forma homogénea en toda la matriz vítrea. En general las nanofibras son huecas aunque a veces hay algunas macizas.

Analizando las diferentes variables que influyen en la formación de NFC, se pueden sacar las siguientes conclusiones según el tipo de vidrio utilizado, experimental o comercial.

*Vidrio experimental (V50):*

#### **Temperatura:**

1. Las NFC se forman entre 600 y 1000 °C con un aumento del diámetro desde 30 hasta 200 nm al aumentar la temperatura.
2. La cantidad de NFC disminuye con la temperatura (según el contenido en Carbono). A partir de 800 °C se forma carbono amorfo (por lo que aumenta el contenido en carbono).
3. La formación de carbono amorfo queda demostrado mediante el ID/IG (el cual disminuye a partir de 700 °C) y por la resistencia a la oxidación del carbono formado.

- **Tiempo de reacción:**

4. La cantidad de nanofibras no varía con el tiempo de reacción, sin embargo si disminuye el índice de grafitización para tiempos mayores de 3 horas, siendo a este tiempo cuando las nanofibras poseen mayor resistencia a la degradación.

- **Relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$**

5. El aumento de la concentración de  $\text{CH}_4$  produce un aumento en el número y diámetro de las nanofibras (aumenta el contenido en C) pero aumenta el ID/IG de 0.7 a 1.4.

- **Concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$**

6. Al aumentar la concentración de Ni depositado aumenta la cantidad de NFC formadas y aumenta el índice de grafitización.

*Vidrio comercial (PL5)*

- **Concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$**

7. Al aumentar el contenido en Ni aumenta notablemente el contenido en carbono que se relaciona con la formación de NFC.

- **Relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$**

8. Al aumentar la proporción de  $\text{CH}_4$  no se observa un incremento de C. Por otro lado, las NFC obtenidas presentan un índice de grafitización mayor, lo que concuerda con una menor proporción de NFC con mayor resistencia a la oxidación.

*Comparación vidrios experimentales y comerciales.*

9. En los vidrios experimentales que presentan una microestructura de poros interconectada al aumentar el tamaño de poro se incrementa el Ni y a su vez la cantidad de C obtenida. Sin embargo, en el vidrio V50 que presenta una microestructura goticular se obtiene un tamaño y deposición de Ni mayor, pero una cantidad similar de carbono formado.

10. En los vidrios comerciales, que presentan un tamaño de poro mucho mayor es la cantidad de Ni la que determina la cantidad de C depositada, de manera que al aumentar el contenido en Ni aumenta la cantidad de C formada.

11. Las NFC formadas en los vidrios experimentales presentan un ID/IG menor que las obtenidas en los comerciales.

12. Los vidrios comerciales presentan una mayor proporción de NFC de mayor resistencia a la oxidación. Por otro lado, entre los vidrios experimentales es el de microestructura interconectada de mayor diámetro (V61) el que tiene mayor cantidad de estas NFC.

## **VII. SINTERIZACION DE VIDRIOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO FORMADAS IN SITU.**

En el siguiente capítulo se ha estudiado la sinterización de los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos a partir de la formación *in situ* de NFC en vidrios experimentales y comerciales del capítulo VI. En primer lugar se intentó la sinterización a alta temperatura bajo corriente de N<sub>2</sub>. Sin embargo, la temperatura a la que se produce la sinterización de acuerdo a la microscopía de calefacción, Fig. VII- 1a, sería de 1200 °C para el vidrio V5002C, temperatura a la cual ya se ha producido la degradación de las NFC de acuerdo al TG-DSC realizado en N<sub>2</sub> (Fig. VII- 1b). De todas formas, se realizó un tratamiento a 1100 °C durante 12 horas en atmósfera de N<sub>2</sub> del vidrio V5002C prensado isostáticamente. La pastilla obtenida era porosa y presentó un contenido menor del 0,1 % de C; mediante microscopía electrónica de barrido no se observaron NFC y si poros formados a partir de burbujas de gas y además por espectroscopia Raman no se observó la presencia de NFC y si la formación de cristobalita.

Se decidió por tanto, utilizar una técnica de sinterización mediante prensado en caliente para poder disminuir la temperatura de sinterización y obtener probetas no porosas tanto de vidrios experimentales como comerciales. Este capítulo está dividido en dos partes. En la primera se realiza un estudio de la sinterización en el vidrio V5002C que luego es aplicado para el resto de los vidrios experimentales. En la segunda parte, se comparan la sinterización los vidrios experimentales y comerciales.

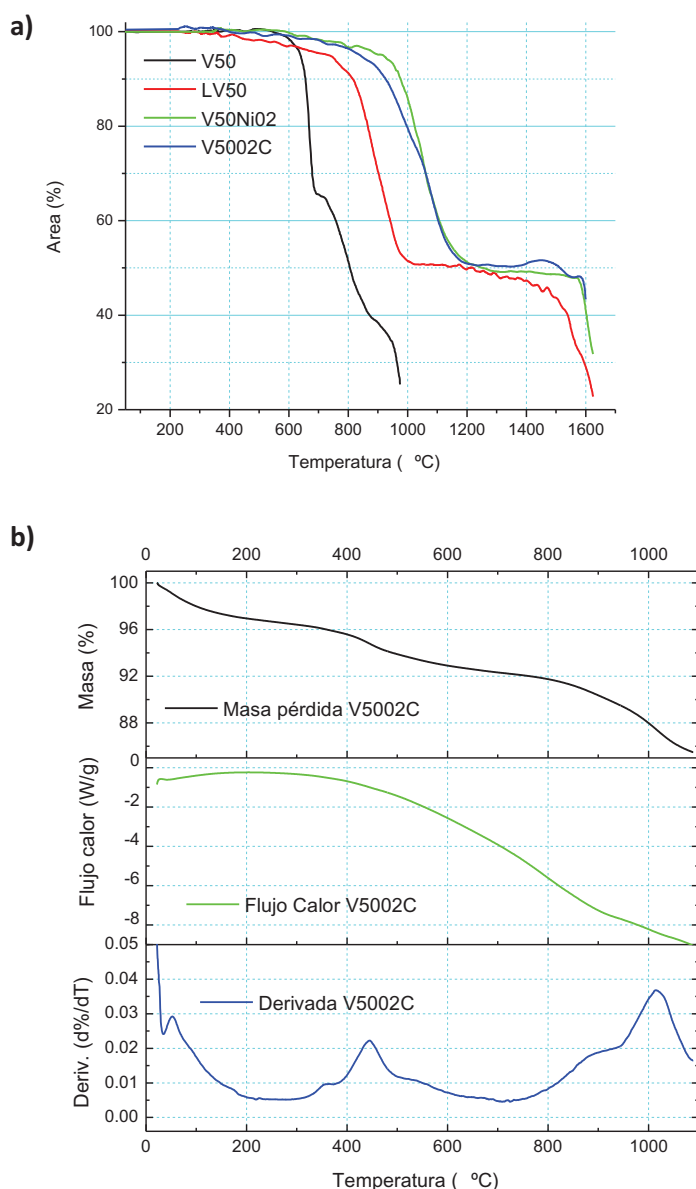
### **VII.1. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN POR PRENSADO EN CALIENTE.**

En la sinterización mediante prensado en caliente destacan tres variables: presión, tiempo y temperatura, de las cuales esta última es la más determinante en la sinterización. La elección de esta temperatura o, mejor dicho, intervalo de temperaturas se ha realizado a partir de las curvas TG-DSC y de microscopía de calefacción. En este estudio se ha utilizado solamente el vidrio V5002C. A continuación se describen los resultados.

En primer lugar se estudió la estabilidad térmica del vidrio V5002C en nitrógeno mediante microscopía de calefacción y termogravimetría-calorimetría diferencial de barrido. En la Fig. VII- 1a y b, se muestran los resultados obtenidos. En las curvas de microscopía de calefacción (Fig. VII- 1(a)) se puede observar como el vidrio V50 sinteriza a temperaturas más bajas que el mismo vidrio cuando está lixiviado (LV50), lo que es debido a que en éste se han eliminado  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  tras la lixiviación. Sin embargo, cuando a dicho vidrio lixiviado se le incorpora Ni (V50Ni02) continúa aumentando las temperaturas de sinterización, lo que indica que el hidrosilicato de Ni formado impide la sinterización del vidrio. Finalmente, después de la formación de NFC (vidrio V5002C) se observa una ligera disminución de la temperatura inicial de contracción si bien la temperatura de máxima contracción es similar (1200 °C). Según la curva de este vidrio V5002C, el inicio de la contracción tiene lugar sobre los 700 °C mientras que el comienzo de la máxima contracción ocurre a 900 °C.

Por otro lado, en la derivada de la curva termogravimétrica se puede observar un máximo a 445 °C y otros dos máximos a 886 y 995 °C. En principio el pico a 445 °C puede ser debido a la degradación de carbono amorfo y/o reacciones de condensación y degradación de este carbono amorfo o NFC por parte de los SiOH presentes en el vidrio [366]. Por otro lado, los otros dos picos a 886 y 995 °C deben estar relacionados con la degradación de las nanofibras de acuerdo con Boccaleri et al. quienes encontraron que la degradación de nanotubos de carbono de pared múltiple en nitrógeno tenía lugar entre 710 y 750 °C, mientras otros compuestos de C como nanotubos de pared simple sólo presentaron una leve degradación a 900 °C[358].

En la curva DSC de la Fig. VII- 1b se observa una pequeña inflexión sobre 1000 °C, que corresponde a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Es de tener en cuenta que para poder aplicar el proceso de sinterización por prensado en caliente es necesario trabajar a temperaturas próximas a la  $T_g$  del vidrio. Así pues, esta temperatura de 1000 °C sería la máxima que se podría realizar este prensado. Sin embargo, dicha temperatura corresponde prácticamente a aquella en la que, según la curva TG, se produce la degradación de las nanofibras, por lo tanto es necesario trabajar a temperaturas inferiores. Por lo tanto, basándonos en los resultados de TG-DSC y microscopía de calefacción se decidió realizar el proceso de prensado en caliente a temperaturas comprendidas entre 750 y 880 °C.



**Fig. VII- 1 a) Microscopía de calefacción del vidrio original V50 y de la posterior lixiviación LV50, impregnación con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  0.2M y formación de NFC y b) TG-DSC del vidrio V50NFC en atmósfera de  $\text{N}_2$ .**

En la Tabla VII- 1 se han recogido los experimentos de prensado en caliente realizados a diferentes temperaturas para el vidrio V5002C. Para obtener el valor de la densificación se ha utilizado tanto la densidad aparente como la real calculada a partir de la teórica utilizando la regla de las mezclas. Como este vidrio contiene 8% C, 17% de Ni y el resto es vidrio, su densidad teórica sería de  $2.44 \text{ g/cm}^3$ . Este valor se obtiene teniendo en cuenta que la del vidrio es de  $2.18 \text{ g/cm}^3$  (similar a la del vidrio Vycor [275]), para Ni metálico es de  $8.91 \text{ g/cm}^3$  y para las NFC sería de  $1.80 \text{ g/cm}^3$  [370].

En la Tabla VII-. 1 se observa un aumento de la densidad aparente y, por lo tanto, de la densificación con la temperatura de sinterización hasta que se alcanza la temperatura de 865 °C. La temperatura superior de 880 °C origina una disminución de la densidad aparente. Esta última temperatura es bastante cercana a la de la degradación de las NFC observada en la curva TG (Fig. VII- 1b), por lo que dicha disminución puede deberse a esta degradación. Así pues, la temperatura elegida para la sinterización por prensado en caliente de este vidrio V5002C será la de máxima densificación (93%), es decir 865 °C.

**Tabla VII-. 1 Experimentos de prensado en caliente realizados en el vidrio V50NFC a diferentes temperaturas.**

Nombre	T (°C)	t(h)	Diámetro (cm)	Presión (MPa)	D.Aparente* (g/cm³)	Densificación (%)
HPV50C750	750	1	1	20	1.64	67
HPV50C800	800				1.72	70
HPV50C850	850				1.99	82
HPV50C865	865		1		2.26	93
HPV50C865			1.5		2.15	88
HPV50C880	880		1		2.15	88

\*Calculada mediante el método de Arquímedes en H<sub>2</sub>O.

Mediante la microscopía electrónica de barrido se ha realizado el seguimiento de la sinterización entre las temperaturas de 750 y 880 °C del vidrio V50NFC (Fig. VII- 2).

En los tratamientos a 750 y 800 °C se observa todavía definido el contorno de las partículas y al aumentar la magnificación se pueden observar las NFC y la textura observada antes de la sinterización incluida la presencia de partículas.

A 850 °C se produce un cambio considerable en la textura del vidrio, con la presencia de regiones bien sinterizadas aunque todavía permanecen regiones porosas como la que se expone en la magnificación en la que se observan NFC. A 865 °C el vidrio parece estar bien sinterizado, sin la presencia de regiones macroporosas, aunque en la magnificación se pueden observar todavía algunos poros aislados. Finalmente a 880 °C el vidrio parece menos sinterizado que a 865 °C lo que concuerda con el menor valor de densidad aparente observado. Comparados las imágenes con la densidad obtenida se puede comprobar la concordancia existente entre el aumento de densidad en los intervalos 800 - 850 °C y 850 - 865 °C con los grandes cambios de la sinterización.



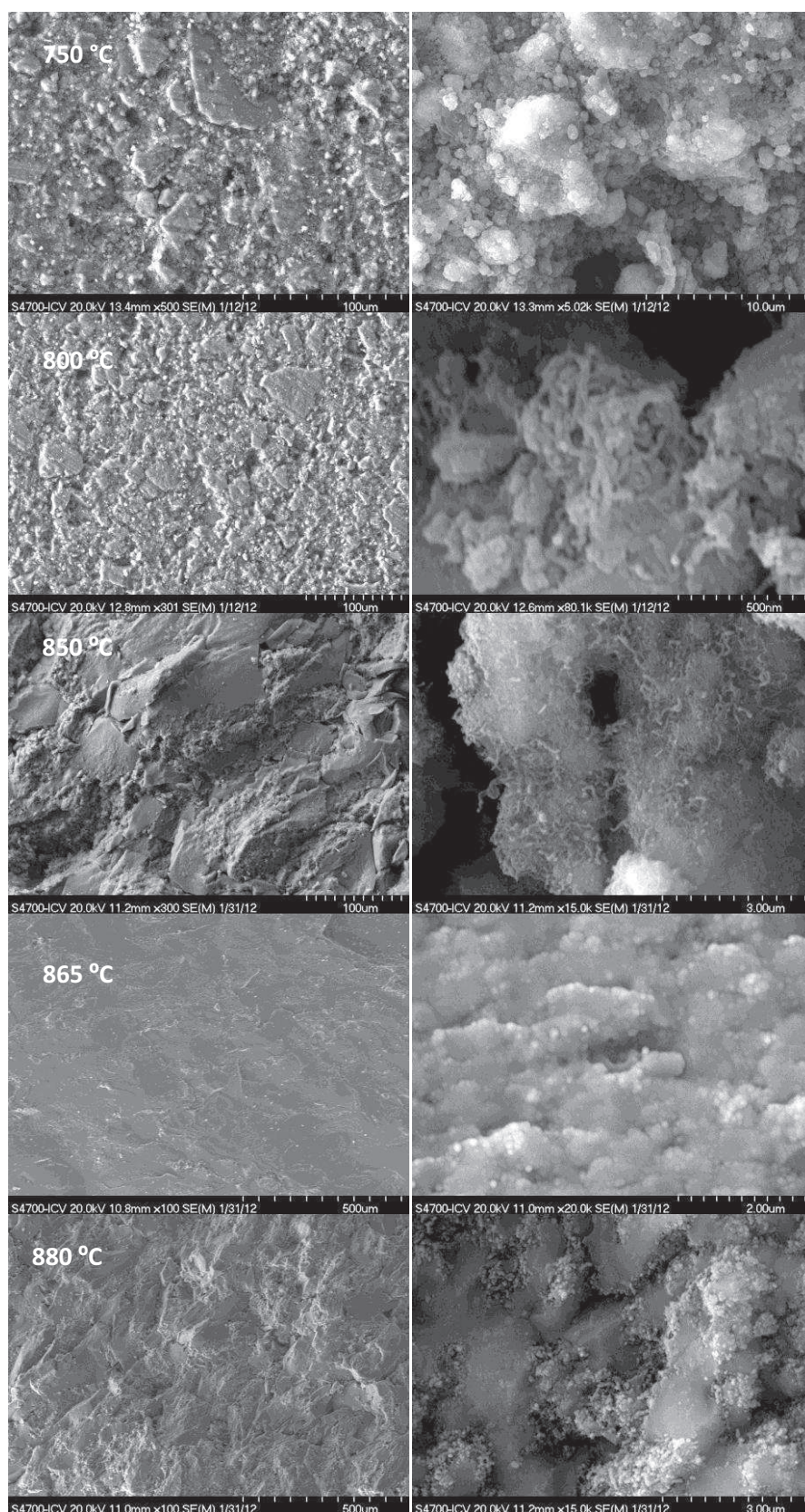
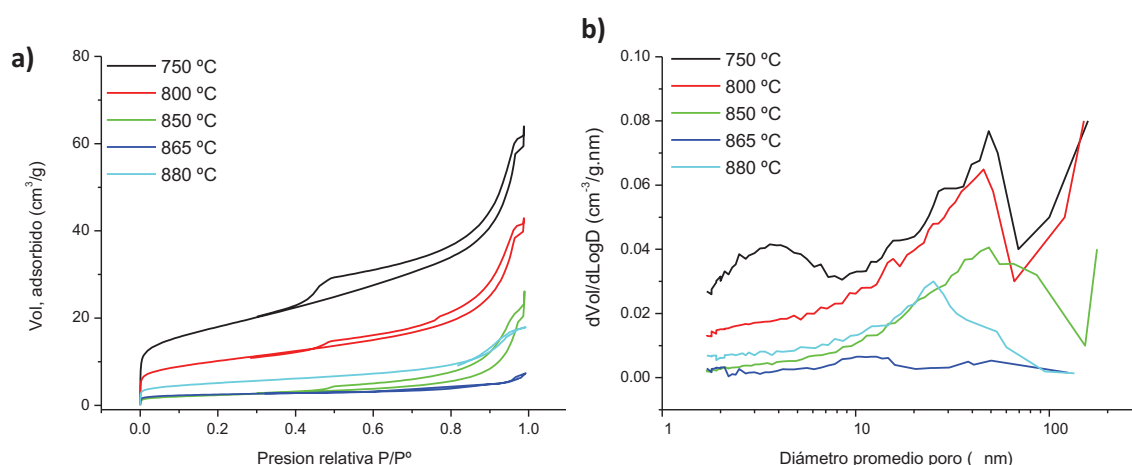


Fig. VII- 2. Microfotografías de los tratamientos de sinterización del vidrio V50NFC mediante prensado en caliente a diferentes temperaturas.



El aumento en la densificación tras la sinterización mediante prensado en caliente se puede seguir también mediante adsorción de nitrógeno, estudiando la porosidad del nanocomposite obtenido. En las Fig. VII- 3a y b se muestran las isothermas de adsorción y distribución de tamaño de poro para los distintos tratamientos. En las isothermas se observa cómo éstas son de tipo IV presentando ciclos de histéresis debidos a la presencia de mesoporosidad. El volumen adsorbido disminuye progresivamente con la temperatura de procesado hasta 865 °C (isoterma que corresponde a un material muy poco poroso) para luego aumentar cuando es tratado a 880 °C, lo que está de acuerdo con todo lo comentado anteriormente (Tabla VII- 1).

En la distribución del tamaño de poros (Fig. VII- 3b) se puede observar una distribución bimodal con un primer máximo entre 2 y 10 nm y otro sobre los 60 – 80 nm para el tratamiento a 750 °C. A 800 °C, se observa una disminución preferente de los poros de menos de 10 nm, mientras se mantiene los de mayor tamaño. A 850 °C se observan ya sólo los poros mayores entre 60 - 80 nm, con una importante disminución de su volumen respecto a las otras temperaturas. A 865 °C el volumen adsorbido para cualquier tamaño es muy pequeño y próximo a 0. En el tratamiento a 880 °C se observa la presencia de nuevos poros de tamaño entre 10 y 50 nm y que deben estar asociados fundamentalmente con la degradación de NFC y, por lo tanto, con la disminución de la densidad observada (Tabla VII- 1).



**Fig. VII- 3 a) Isothermas de adsorción y b) distribución de tamaño de poro de los tratamientos de sinterización por prensado en caliente del vidrio V5002C a diferentes temperaturas.**

En la Tabla VII-. 2 se han recogido los valores de superficie específica, superficie de mesoporos y volumen total y de mesoporos, así como diámetro promedio. Se puede observar la disminución de de superficie específica, superficie de mesoporos y volumen total y de mesoporos a medida que aumenta la temperatura hasta 865 °C lo que concuerda con la máxima densificación obtenida para esta temperatura. Sin embargo, al aumentar la temperatura hasta 880 °C se produce un ligero incremento de todos estos parámetros lo que concuerda con la disminución de la densidad debido posiblemente al comienzo de la degradación de las NFC.(Tabla VII-. 1) Como se aprecia en la Fig. VII- 4 tanto la superficie BET como el volumen de poro (a) y (b), respectivamente disminuyen al aumentar la densidad, hecho que concuerda con todo lo explicado en los párrafos anteriores.

Tabla VII-. 2 Resumen de adsorción de nitrógeno de los tratamientos por prensado en caliente del vidrio V50NFC a diferentes temperaturas.

T( °C)	Superficie (m <sup>2</sup> /g)		Volumen (cm <sup>3</sup> /g)		D poro promedio (nm)
	BET	Meso.	Total	Meso.	
750	61.9	36.7	0.10	0.08	6.4
800	34.5	20.7	0.07	0.05	7.7
850	8.2	7.3	0.04	0.04	19.7
865	8.0	2.8	0.01	0.01	5.7
880	17.1	9.4	0.03	0.02	6.5

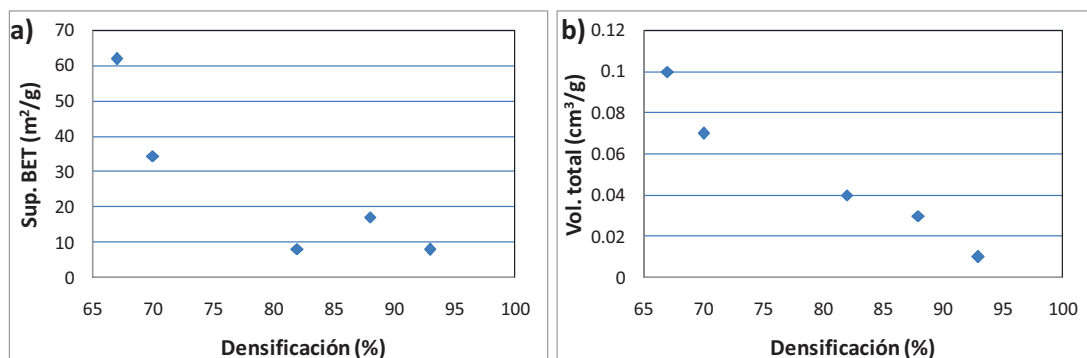
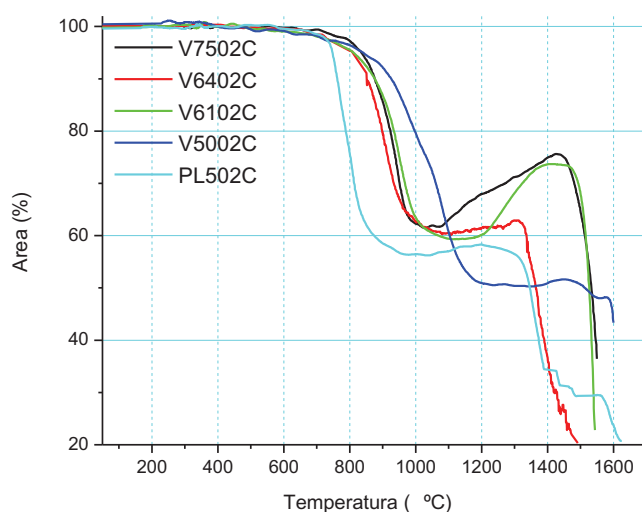


Fig. VII- 4: Variación de la a) superficie específica y b) el volumen total con la densidad aparente.

## **VII.2.SINTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS EXPERIMENTALES Y COMERCIALES POR PRENSADO EN CALIENTE.**

En el este apartado se estudia la sinterización de los nanocomposites de vidrio/NFC de vidrios experimentales y comerciales mediante prensado en caliente. La composición de los vidrios experimentales (TablaIV.-1, del capítulo IV) es muy parecida entre ellos, por lo tanto la temperatura utilizada en dichos vidrios experimentales será muy similar a la que presenta el vidrio V5002C que fue estudiado anteriormente. Por otro lado, los vidrios comerciales, por ser de composición tipo *Pyrex* , tienen una Tg de 525 °C [275] , la cual es muy inferior a la que presentan los vidrios experimentales que es muy similar a la de vidrio Vycor (1050 °C) [275]. Por lo tanto, las temperaturas de sinterización requeridas serán, en principio, muy inferiores a las de los vidrios experimentales.

De la misma manera que se hizo para el vidrio V5002C se llevó a cabo un estudio preliminar de la sinterización y la degradación térmica en atmósfera de nitrógeno de cada vidrio con NFC mediante microscopía de calefacción y TG-DSC. Los resultados se muestran en las Fig. VII- 5 y Fig. VII- 6 y en la Tabla VII-. 3 respectivamente.

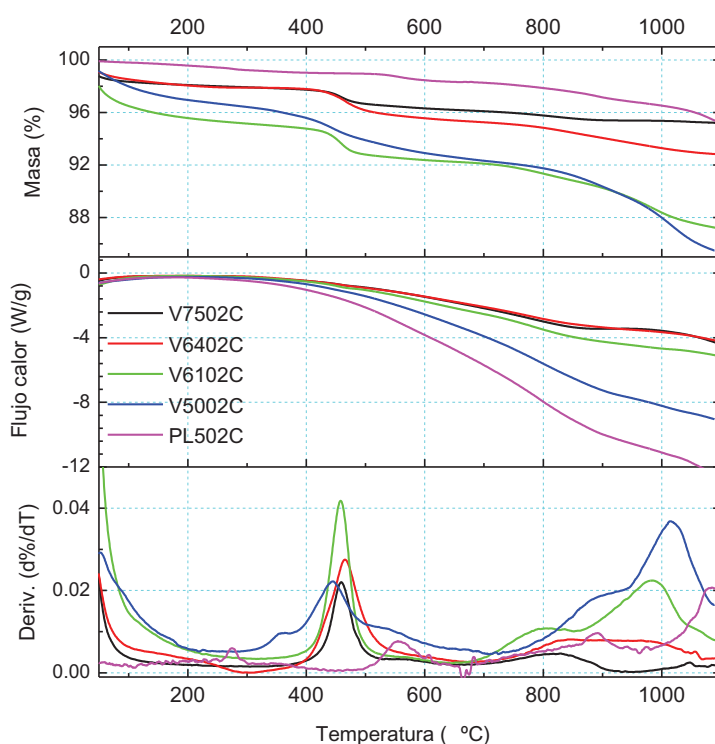


**Fig. VII- 5. Microscopía de calefacción en atmósfera de N<sub>2</sub> de los vidrios experimentales con NFC V7502C, V6402C, V6102C y V5002C y del vidrio comercial con NFC PL502C.**

Como se ha mostrado en el apartado anterior, la contracción del vidrio V50002C es de un 94% a 865 °C según la microscopía de calefacción, y según las curvas de microscopía de calefacción dichas contracción para los vidrios V7502C, V6402C y V6102C ocurriría a 850, 830 y 820 °C, respectivamente (Fig. VII- 5). La disminución de la dicha temperatura está relacionada

con el aumento de la relación  $B_2O_3/SiO_2$  en los vidrios, más que con la influencia del contenido en Ni o en NFC.

En el caso de los vidrios comerciales sólo se realizaron las medidas para el vidrio PL502C ya que la composición es la misma para todos ellos. El inicio y la máxima contracción de este vidrio se producen a temperaturas bastante menores que los vidrios experimentales debido al mayor contenido en  $B_2O_3$  y  $Na_2O$ . La temperatura de inicio de contracción es  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a partir de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  se produce una rápida contracción debido al reblandecimiento del vidrio. Por lo tanto la temperatura más adecuada para realizar la sinterización por prensado en caliente estará comprendida entre estas dos.



**Fig. VII- 6. TG-DSC en atmósfera de  $N_2$  de los vidrios experimentales con NFC V7502C, V6402C, V6102C y V5002C y del vidrio comercial con NFC PL502C.**

Por otro lado, el análisis TG-DSC de los vidrios experimentales con NFC (Fig. VII- 6) se observa en la derivada de la curva un primer máximo entre  $445-465\text{ }^{\circ}\text{C}$  que, como se comentó anteriormente, puede ser debido a la degradación de NFC por parte de los SiOH presentes en el vidrio (Fig. VII- 1b) [366]. También aparecen dos picos más en los intervalos  $812 - 895\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $965 - 1013\text{ }^{\circ}\text{C}$  relacionados con la degradación de las NFC.

Para el caso del vidrio comerciales PL502C también se observa un primer máximo, que en este caso ocurre a  $555\text{ }^{\circ}\text{C}$  y es de menor magnitud que en los vidrios experimentales. Ese pico es atribuido a la menor concentración de silanoles respecto a los vidrios experimentales.

Dicho vidrio comercial también tiene los otros dos procesos asignados a la degradación de las NFC, los cuales ocurren ahora a 890 y 1082 °C. En la Tabla VII-. 3 se recogen las correspondientes temperaturas.

**Tabla VII-. 3. Resumen de los procesos de pérdida de masa observados de TG-DSC en N2 en los vidrios experimentales V7502C, V6402C, V6102C, V5002C y en el vidrio comercial PL502C.**

Máximo Derivada	V7502C	V6402C	V6102C	V5002C	PL502C
DTG1 (°C)	460	465	457	445	555
DTG2 NFC (°C)	829	845	812	895	890
DTG3 NFC (°C)	1013	965	985	1012	1082

En resumen, a partir de los resultados obtenidos mediante TG-DSC y microscopía de calefacción se han elegidos las temperaturas de sinterización las siguientes 850, 820, 830 y 865 °C para los vidrios experimentales V7502C, V6402C, V6102C y V5002C, respectivamente. Sin embargo, para los vidrios comerciales se ha elegido la de 580 °C ya que está por encima de la de comienzo de sinterización pero todavía no ha empezado el reblandecimiento del vidrio.

### **VII.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS SINTERIZADOS**

En la Tabla VII-. 4 se recogen las condiciones de sinterización, el contenido en C antes y después de la sinterización, las densidades aparente y real (determinadas por Arquímedes en H<sub>2</sub>O y mediante picnometría de He respectivamente) y el grado de densificación calculado a partir estas densidades. Para verificar la bondad de las densidades reales obtenidas por picnometría de He se calcularon las densidades teóricas a partir de la regla de las mezclas y las diferencias entre ambos valores son menores del 3% lo que parece confirmar la bondad de los valores de densidad obtenidos en ambos casos. En el cálculo de las densidades teóricas se ha considerado la densidad de NFC como 1.80 g/cm<sup>3</sup>, la de Ni metálico de 8.91 g/cm<sup>3</sup> y la del vidrio matriz como 2.18 g/cm<sup>3</sup> en los vidrios experimentales como en el vidrio Vycor y de 2.23 g/cm<sup>3</sup>. La composición de cada vidrio y la densidad teórica calculada a partir del C inicial se ha recogido en la Tabla VII-. 5.

En los vidrios experimentales se obtiene una muy buena sinterización para aquellos con menor contenido en C y menor diámetro de poro, mientras que para el vidrio V61NFC se obtiene una densificación ligeramente peor que para el tratamiento al vidrio V50NFC. Por otro lado, en los vidrios comerciales se observa una correlación entre el contenido en C y la

densidad, mientras que con respecto al diámetro de poro se comporta de forma contraria. En estos vidrios la densificación es mayor que en los experimentales llegando prácticamente al 100% para el vidrio con muy poco contenido en nanofibras. Por último, se observa que las nanocomposites sinterizados presentan un menor contenido en C que los vidrios antes de la sinterización, especialmente en el vidrio comercial HPPL5C en el que el contenido se ha reducido en un 50%.

**Tabla VII- 4. Experimentos de prensado en caliente realizados en los vidrios experimentales y comerciales a diferentes temperaturas durante 1 horas y 20 MPa de presión.**

	Nombre	C inicial	C final	D poro	T	Densidad aparente*	Densidad real**	Densificación
		(%)	(%)	(nm)	(°C)	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )	(%)
Experimental	HPV75C	2.5	2.3	3	850	2.19	2.29	96
	HPV64C	5.3	4.3	5	820	2.19	2.36	93
	HPV61C	7.4	7.2	70	830	2.12	2.37	90
	HPV50C	8.0	7.8	600	865	2.26	2.47	91
Comercial	HPPL5C	13.5	5.8	2500	580	2.15	2.42	89
	HPPL4C	1.5	1.0	13000	580	2.22	2.29	97
	HPPL3C	0.8	0.8	27000	580	2.18	2.28	96
	HPPL2C	0.3	0.3	70000	580	2.23	2.25	99

\*Calculada mediante el método de Arquímedes en H<sub>2</sub>O. \*\*Determinada por picnometría de He.

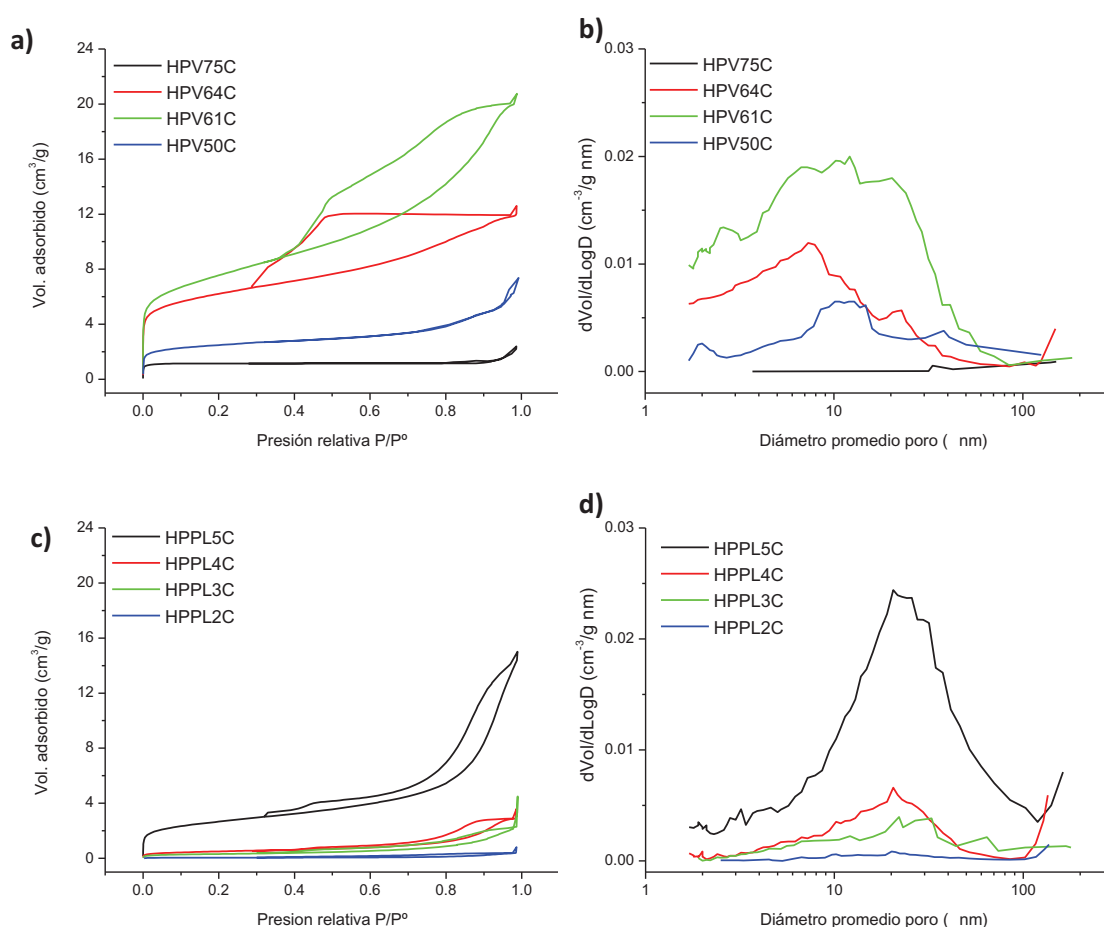
**Tabla VII- 5. Composiciones y densidades teórica calculadas en los composites vidrio/ NFC.**

	Nombre	C final (%)	Ni (%)	Vidrio (%)	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )
Experimentales	HPV75C	2.3	3.5	94.0	2.23
	HPV64C	4.3	9.1	85.7	2.32
	HPV61C	7.2	9.2	83.4	2.30
	HPV50C	7.8	16.5	75.5	2.44
Comerciales	HPPL5C	5.8	3.3	83.0	2.29
	HPPL4C	1.0	1.7	96.8	2.26
	HPPL3C	0.8	1.1	98.1	2.25
	HPPL2C	0.3	1.1	98.6	2.25

### VII.2.2.1. Adsorción de nitrógeno.

Mediante adsorción de nitrógeno se ha estudiado la porosidad de los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos. En la Fig. VII- 7 se han representado las isothermas de adsorción y las distribuciones de tamaño de poro de las diferentes muestras.

En los vidrios experimentales, Fig. VII- 7 a y b, se observa una isoterma tipo II en los vidrios HPV75C y HPV50C característica de materiales no porosos o macroporosos, mientras que es de tipo IV en los vidrios HPV64C y HPV61C, con un ciclo de histéresis H2 característico de poros tipo cuello de botella. En todos los casos, se observa un incremento final del volumen adsorbido a los valores más altos de  $P/P^\circ$  que suele estar asociado a la posible presencia de macroporos. En cuanto a la distribución de tamaño de poro, los vidrios HPV75NFC y HPV50NFC presentan un volumen adsorbido muy bajo, en un intervalo de 5 a 30 nm, mientras en los vidrios HPV64NFC y HPV61NFC presentan una distribución muy ancha entre 2 y 60 nm con un máximo entre 8 y 10 nm.



**Fig. VII- 7. a) Isotherma y b) distribución de tamaño de poro de los composites vidrio/NFC obtenidos a partir de los vidrios experimentales y c) isothermas y d) distribución de tamaño de los nanocomposites obtenidos a partir de vidrios comerciales.**

En los vidrios comerciales, Fig. VII- 7 c y d, se observan isothermas tipo II en los vidrios HPPL2C, y tipo IV con ciclo de histéresis H3 para el resto de los vidrios. En cuanto a la distribución de tamaño de poro, el nanocomposite HPPL2C prácticamente no presenta poros mientras para el resto aumenta la porosidad a medida que aumenta el contenido en

nanofibras. Resultado que está de acuerdo con los valores observados de densificación. Puede comprobarse cómo a medida que aumenta el contenido en nanofibras la distribución de poros es más ancha y aumenta en intensidad. Así los primeros nanocomposites poseen una distribución centrada sobre los 20-30 nm, y en los restantes, con mayor contenido en nanofibras, aparecen poros más pequeños, sobre 5-6 nm, y los más grandes se desplazan hasta los 100 nm.

Los valores de superficie específica, volumen y diámetro de poros se recogen en la Tabla VII- 6. En los vidrios experimentales se observa un aumento del volumen total y de la superficie específica al aumentar el contenido en C, si bien dicha variación puede ser también debida a las diferentes temperaturas de sinterización que se han utilizado para cada vidrio. Por otro lado, en los vidrios comerciales se observa también un incremento del volumen y de la superficie de poros con el aumento del contenido en C. Finalmente, se aprecia cómo al aumentar el contenido en carbono disminuye el diámetro de los poros que quedan en el nanocomposite.

Tabla VII- 6. Resumen de adsorción de nitrógeno de los tratamientos por prensado en caliente de los vidrios experimentales y comerciales.

<i>Nombre</i>	C	Densificación	<i>Superficie (m<sup>2</sup>/g)</i>		<i>Volumen (cm<sup>3</sup>/g)</i>		<i>D poro promedio</i>
	(%)	(%)	<i>BET</i>	<i>Meso.</i>	<i>Total</i>	<i>Meso.</i>	(nm)
<i>Vidrios Experimentales</i>							
HPV75C	2.3	0.98	3.0	0.3	0.01	0.01	13.5
HPV64C	4.2	0.95	20.1	8.0	0.02	0.01	3.9
HPV61C	7.2	0.92	25.3	14.3	0.04	0.03	5.8
HPV50C	7.8	0.93	8.0	2.8	0.01	0.01	5.7
<i>Vidrios Comerciales</i>							
HPPL5C	5.8	0.96	9.0	6.2	0.02	0.02	10.3
HPPL4C	1.0	0.99	1.7	1.4	0.01	0.01	15.0
HPPL3C	0.8	0.97	1.1	1.1	0.01	0.01	36.5
HPPL2C	0.3	1.00	0.1	0.2	0.00	0.00	33.4

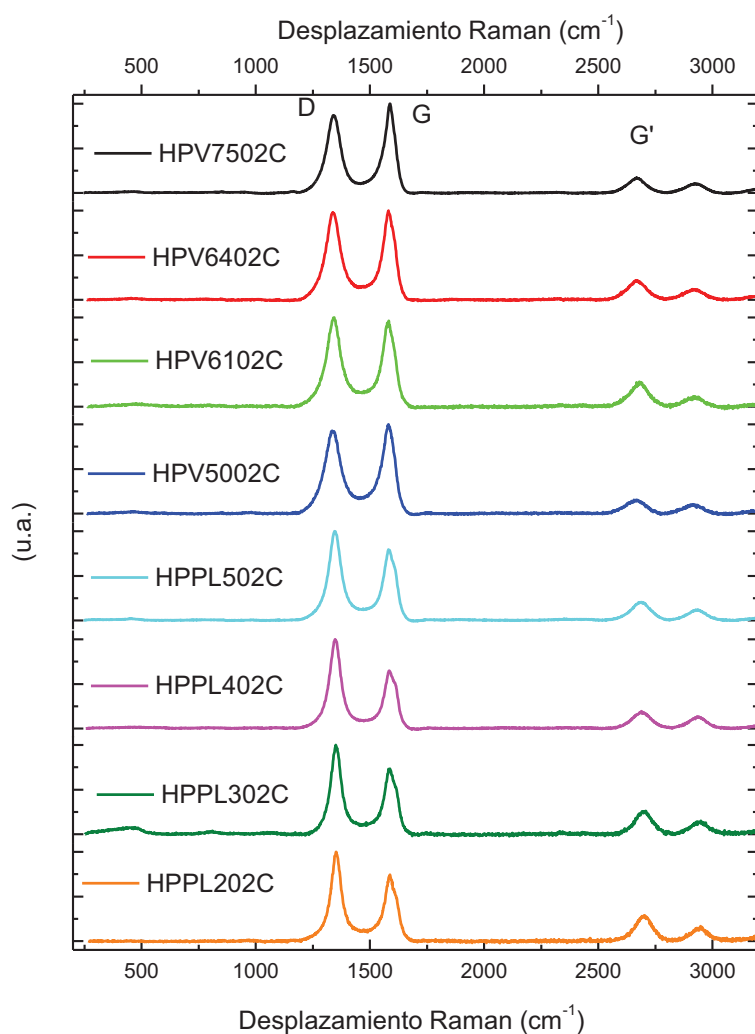
#### VII.2.2.2. Espectroscopia Raman.

Los nanocomposites preparados a partir de vidrios experimentales y comerciales sinterizados por prensado en caliente se han caracterizado por espectroscopia Raman. En la Fig. VII- 8 se muestran los espectros.



Los espectros de los vidrios comerciales son similares a los de las muestras antes de la sinterización en donde se pueden observar las bandas D, G y G' características de materiales de carbono. Cuando se comparan los espectros de los nanocomposites preparados a partir de los vidrios experimentales o comerciales, se observa que en los experimentales se mantiene el índice de grafritización, mientras que para los comerciales dicho índice disminuye (Tabla VII.-7). Esto indica posiblemente que en los vidrios comerciales se pierde parte del carbono amorfo quedando el más grafítico. De todas formas se pudo concluir que dicho índice en las nanofibras se mantiene después del prensado en caliente.

En cualquier caso, los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos de los vidrios experimentales presentan un índice de grafritización ligeramente inferior a los obtenidos a partir de los comerciales (Tabla VII.-7), lo que indica un mayor grado de cristalinidad en los primeros.



**Fig. VII- 8. Espectros Raman de los tratamientos de sinterización por prensado en caliente de los vidrios experimentales y comerciales.**

Tabla VII- 7. Resumen de los resultados observados en los espectros Raman de los composites vidrio/NFC obtenidos por prensado en caliente.

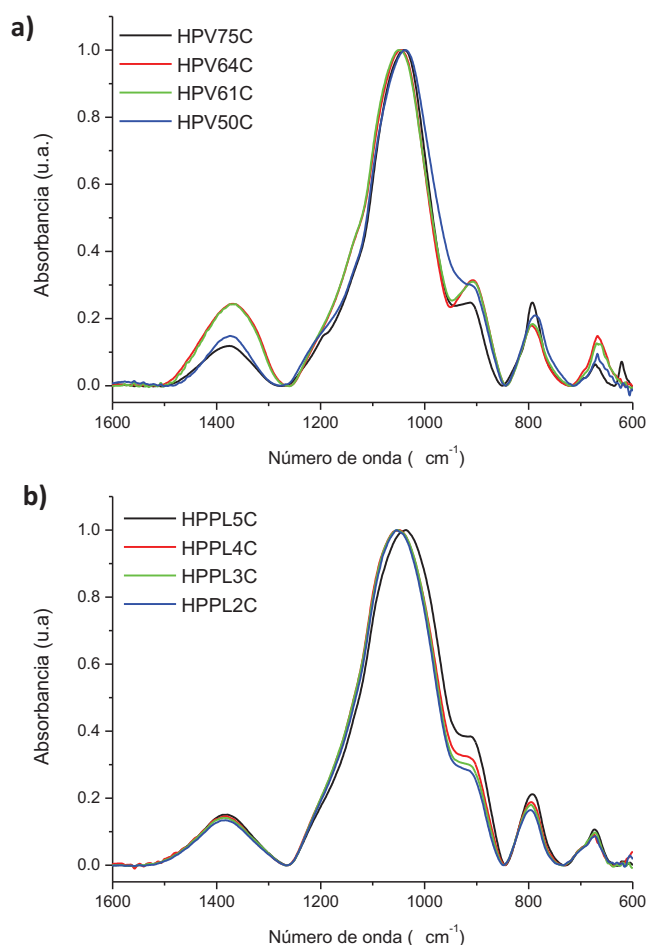
Nombre	HPV75C	HPV64C	HPV61C	HPV50C	HPPL5C	HPPL4C	HPPL3C	HPPL2C
Diámetro poro(nm)	3	5	70	600	2500	13000	28000	70000
C (%)	2.3	4.2	7.2	7.8	5.8	1.0	0.8	0.3
D ( $\text{cm}^{-1}$ )	1342	1339	1342	1338	1347	1348	1352	1353
D (FWHM) ( $\text{cm}^{-1}$ )	68	71	72	79	62	56	53	54
G ( $\text{cm}^{-1}$ )	1587	1583	1581	1580	1586	1589	1589	1590
G (FWHM) ( $\text{cm}^{-1}$ )	52	57	60	61	59	57	59	60
ID/IG	0.9	1.0	1.0	0.9	1.3	1.5	1.4	1.4
<i>ID/IG en vidrios precursores</i>	<i>1.0</i>	<i>0.8</i>	<i>1.0</i>	<i>0.8</i>	<i>1.6</i>	<i>1.6</i>	<i>1.8</i>	<i>1.4</i>

### VII.2.2.3. Espectroscopia de reflectancia total atenuada de infrarrojo.

Los espectros ATR de los nanocomposites preparados a partir de vidrios experimentales y comerciales se muestran en la Fig. VII- 9 a y b respectivamente.

Los espectros de los nanocomposites de los vidrios experimentales son muy similares a los de los propios vidrios antes de la sinterización (Fig.VI-40a, del capítulo VI). En general se observa un desplazamiento de las bandas de  $\text{SiO}_2$  ( $792 \text{ cm}^{-1}$ ) y de BO ( $1380 \text{ cm}^{-1}$ ) a menores frecuencias, mientras que la de  $1050 \text{ cm}^{-1}$  se desplaza a frecuencias mayores. Además, en el nanocomposite HPV75NFC se observa una banda poco intensa a  $619$  y un hombro a  $1196 \text{ cm}^{-1}$  que son atribuidos a la presencia de cristobalita [371,372]. La disminución de la anchura de  $792 \text{ cm}^{-1}$  es también indicativa de la presencia de esta fase cristalina.

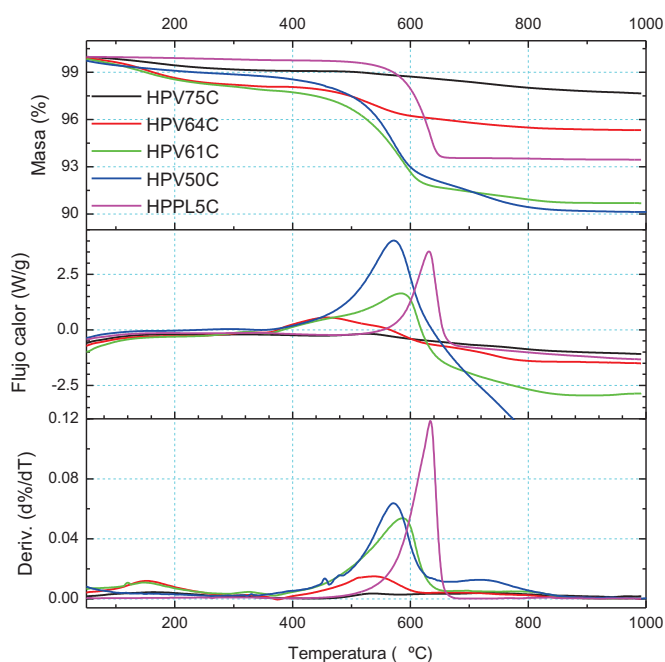
Por otro lado, los espectros de los nanocomposites preparados a partir de vidrios comerciales incluso menores variaciones que en los vidrios experimentales lo que está relacionado con su menor temperatura del tratamiento y no se observan diferentes con respecto de los vidrios antes de la sinterización (Fig.VI-40b, del capítulo VI).. No se observa, en ningún caso la formación de cristobalita, lo que es debido a la composición de estos vidrios así como a la baja temperatura de sinterización.



**Fig. VII- 9. Espectros ATR de los composites vidrio/NFC sinterizados mediante prensado en caliente a) obtenidos a partir de los vidrios experimentales y b) a partir de los vidrios comerciales.**

#### **VII.2.2.4. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.**

Por último se ha estudiado la oxidación de los nanocomposites obtenidos mediante análisis TG-DSC. Los termogramas han sido representados en la Fig. VII- 10. En los nanocomposites HPV64C y HPV61C se observa un proceso exotérmico a 326-327 °C correspondiente a la oxidación del C amorfo (además de la condensación de silanoles o degradación a partir de estos). Además, en todos los nanocomposites aparece un proceso exotérmico principal entre 532 y 589 °C y que corresponde a la oxidación de las NFC. Finalmente, a temperaturas comprendidas entre 720-790 °C se observa un tercer proceso exotérmico, el cual es más intenso en los nanocomposites HPV61C y HPV50C, y que puede deberse a la oxidación de NFC situadas en poros internos del vidrio menos accesibles a la difusión de O<sub>2</sub>. Por otro lado, para el nanocomposites HPPL5C preparado a partir del vidrio comercial se observa solo 1 pico exotérmico a 634 °C asociado a la oxidación de NFC.



**Fig. VII- 10. TG-DSC en aire de los vidrios composites vidrio/NFC obtenidos por prensado en caliente a partir de los vidrios experimentales y del vidrio comercial.**

Comparando estos registros de los nanocomposites con los de los vidrios antes de la sinterización, es de destacar que no se observa la oxidación de Ni a  $\text{Ni}^{+2}$  (que aparecía sobre 220-280 °C) lo que indicaría durante el proceso de sinterización el Ni se ha incorporado a la red vítrea o se ha oxidado.

**Tabla VII-. 8. Resumen de los resultados observados por TG-DSC en aire de los composites vidrio/NFC sintetizados por prensado en caliente HPV75C, HPV64C, HPV61C, HPV50C y HPPL5C.**

Nombre	C	Densificación	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pico DTG	Pérdida masa	Pérdida masa total (%)
	(%)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	
HPV75C	2.3	96	-	-	580	1.3	734	-	1.3
HPV64C	4.3	93	327	0.1	590	2.7	790	-	2.8
HPV61C	7.2	90	326	0.3	587	6.2	783	0.9	7.4
HPV50C	7.8	91	-	-	570	6.7	720	2.0	7.7
HPPL5C	5.8	89	-	-	634	6.2	-	-	6.2

A partir de los resultados de la Tabla VII-. 8, se puede concluir que después de la sinterización se ha perdido prácticamente todo el C amorfo (o menos cristalino de las NFC) y parte del C de las nanofibras sufriendo una mayor degradación (próxima al 50%) aquellos que han alcanzado los mayores valores de densificación. (HPV75C y HPV64C) o para el caso del nanocomposite que proviene del vidrio comercial (HPPL5C Para los otros nanocomposites (HPL61C, HPL50C) tras la sinterización la pérdida ha sido menor del 20 % del carbono. Por otro

lado, la pérdida de masa total es menor que el contenido en C en los vidrios más densificados (HPV75C y HPV64C) lo que puede indicar que parte del C ha sido retenido durante el análisis TG-DSC que se realiza a menor temperatura que el análisis químico, (sección II.6, capítulo II.). Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante espectroscopía Raman en los que se comprobó que el índice de grafitización era similar en todos ellos.

### **VII.3.CONCLUSIONES PARCIALES.**

1. La sinterización por prensado en caliente de vidrios que contienen nanofibras de carbono formadas in situ permite obtener materiales nanocomposites bastante densos (90-96% en los vidrios experimentales y 89-99 %vidrios comerciales) sin que se produzca la degradación masiva de las NFC.
2. En el caso de vidrios micro y meso porosos cuya composición es elevada en sílice y contienen NFC formadas in situ la máxima densificación se obtiene a temperaturas comprendidas entre 820 y 865 °C. A temperaturas superiores comienza a generarse nueva porosidad debida a la degradación de la NFC.
3. En el caso de vidrios macroporosos cuya composición es próxima al vidrio Pyrex la temperatura adecuada para la densificación mediante sinterización está en 580 °C, no existiendo degradación de las nanofibras.
4. Tanto en los vidrios micro-mesoporosos (vidrios experimentales) como los macroporosos (vidrios comerciales) la densificación disminuye con el contenido en carbono. Debido a esto, en los vidrios experimentales aumenta al disminuir el tamaño de poro y en los comerciales de manera inversa.
5. En todos los casos y para todas las temperaturas de sinterización las NFC se conservan tras el proceso de densificación siendo el índice de grafitización muy similar para todos los casos (entre 1.0 y 1.4) aunque es menor para los nanocomposites que proceden de los vidrios micro-meso porosos (vidrios experimentales).
6. Todos los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos tras el proceso de sinterización pierden fundamentalmente el carbono que es menos resistente a la oxidación. Esta pérdida es próxima al 50 % para los nanocomposites que proceden de vidrios experimentales donde se ha alcanzado una gran densificación (HPV75C y HPV64C) y del que procede del vidrio comercial (HPPL5C). Por otro lado, en el caso de los nanocomposites HPV61C y HPV50C esta pérdida es menor del 20 %.

## **VIII. PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPOSITES SINTERIZADOS.**

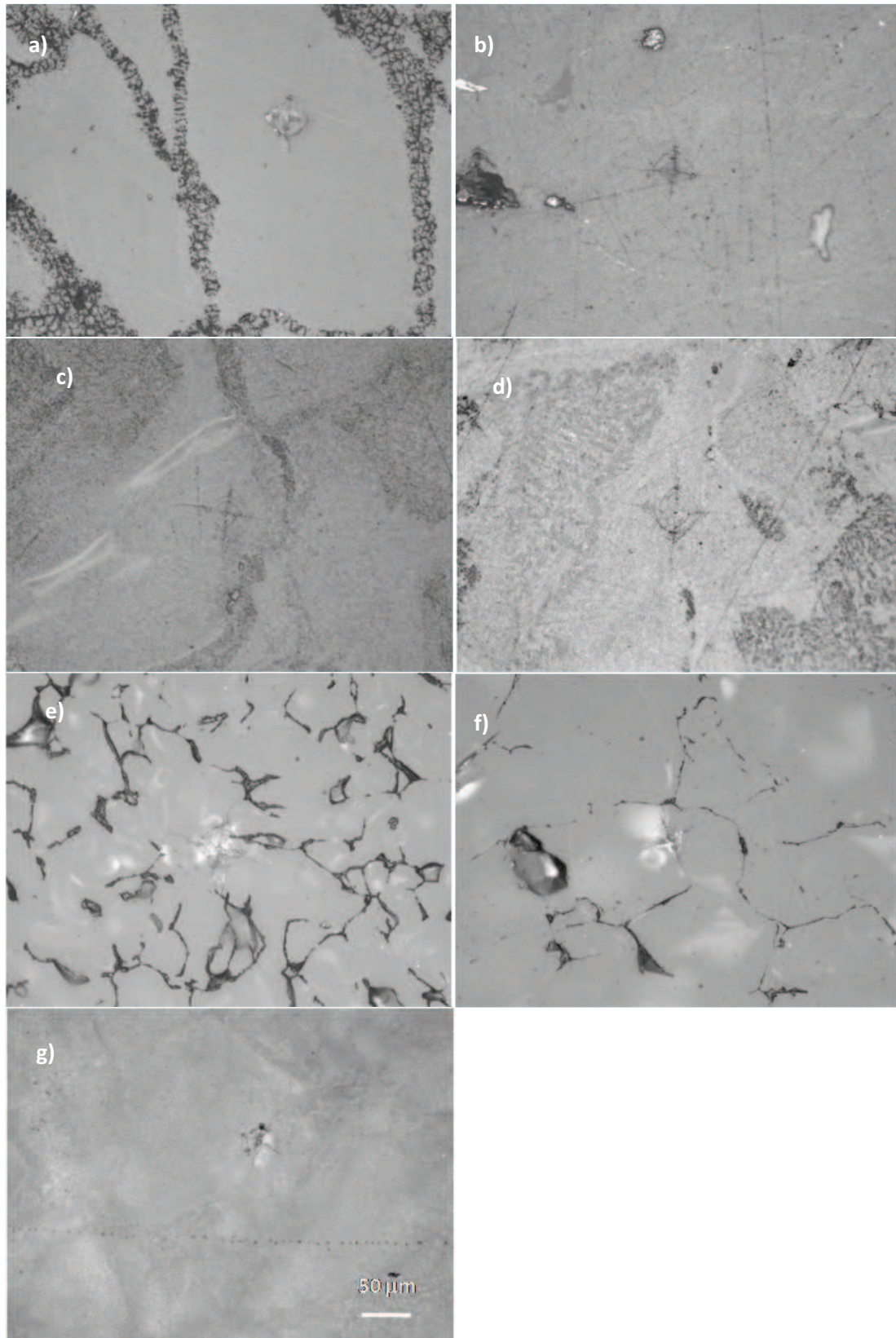
En este capítulo se han evaluado las propiedades de los nanocomposites vidrio/NFC preparados mediante sinterización por prensado en caliente de los diferentes vidrios experimentales y comerciales en los que habían crecido in-situ nanofibras de carbono. Las propiedades analizadas han sido microdureza, conductividad térmica y eléctrica. Estas propiedades obtenidas se han relacionado con la densificación obtenida en cada material.

### **VIII.1. MICRODUREZA.**

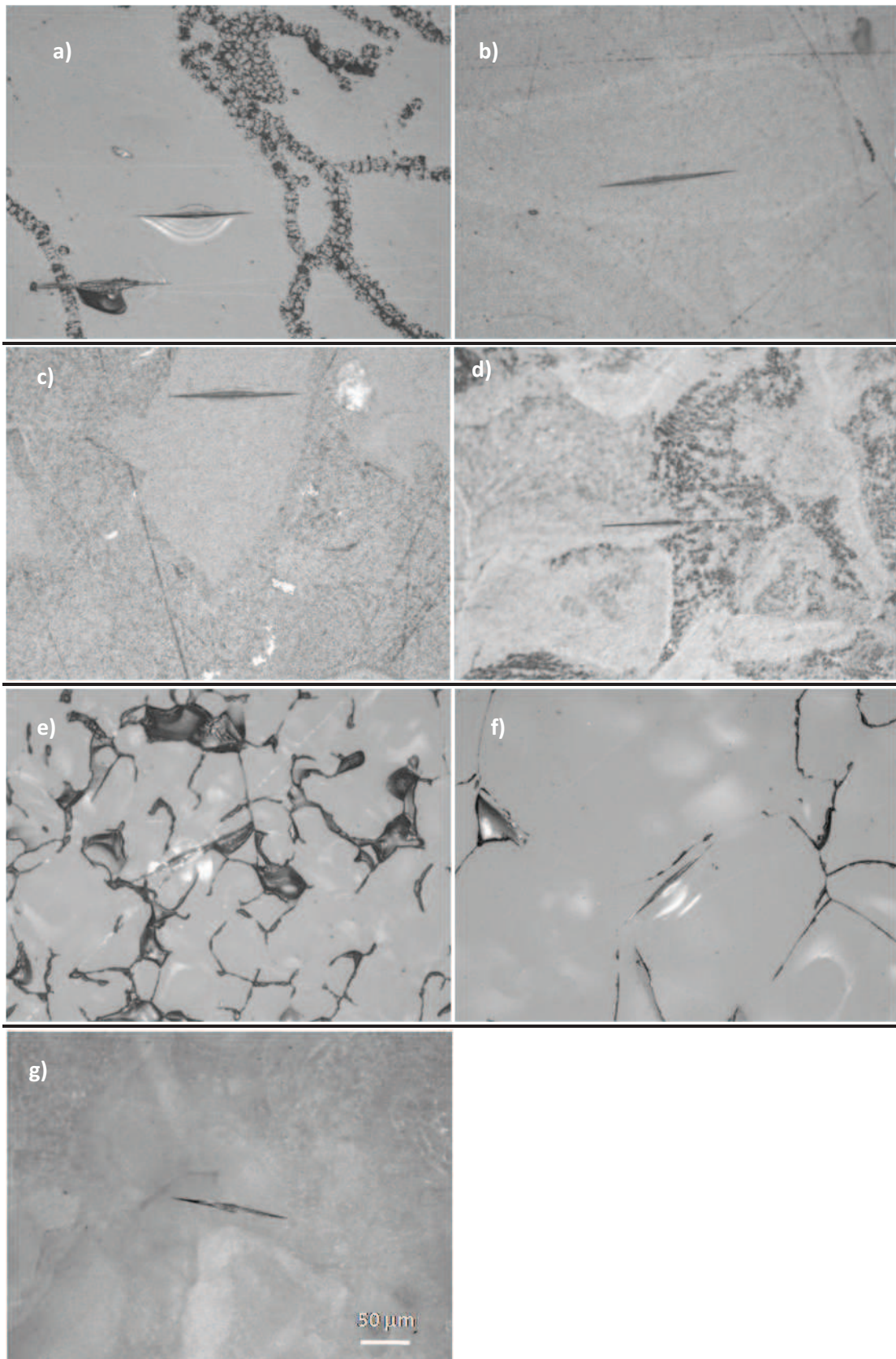
La microdureza de los diferentes nanocomposites se midió mediante puntas Vickers ( $H_V$ ) y Knoop ( $H_K$ ). Como se comentó en el apartado Experimental (Capítulo II) se utilizó una carga de 4.9 N. Sin embargo, para los nanocomposites obtenidos a partir de los vidrios comerciales dicha carga era excesiva y las huellas no pudieron ser medidas correctamente por lo que también se realizaron medidas a 0.9 N. En la Fig. VIII-1 y Fig.VIII-2, se muestran las huellas Vickers y Knoop a 4.9 N de varios de los materiales analizados, y en la Fig.VIII-3 se muestran las correspondientes huellas Vickers a la carga 0.9 N.

Todos los datos están recogidos en las TablaVIII-1 y TablaVIII-2. En general se observa que a medida que aumenta la densificación aumenta la microdureza tanto  $H_V$  como  $H_K$  independientemente de la carga utilizada. Todo ello está relacionado con el contenido en carbono, ya que al aumentar éste disminuye la densificación. Hay que tener en cuenta, no obstante, que en los nanocomposites preparados a partir de los vidrios experimentales la densificación aumenta al disminuir el tamaño de poro del vidrio inicial de partida lixiviado (tamaño de poro: LV75 < LV64 < LV61 < LV50), sin embargo en para los nanocomposites preparados a partir de vidrios comerciales porosos la densificación aumenta con el tamaño de poro del vidrio de partida (tamaño de poro: PL5 < PL4 < PL3 < PL2). Esta evolución de los resultados de microdureza también se cumple tanto para el módulo de Young como para  $K_{IC}$ . En las Fig. VIII- 4 (a) y (b) se muestran estos resultados de forma conjunta, donde está representada la variación de la microdureza con el contenido en carbono y la densificación.



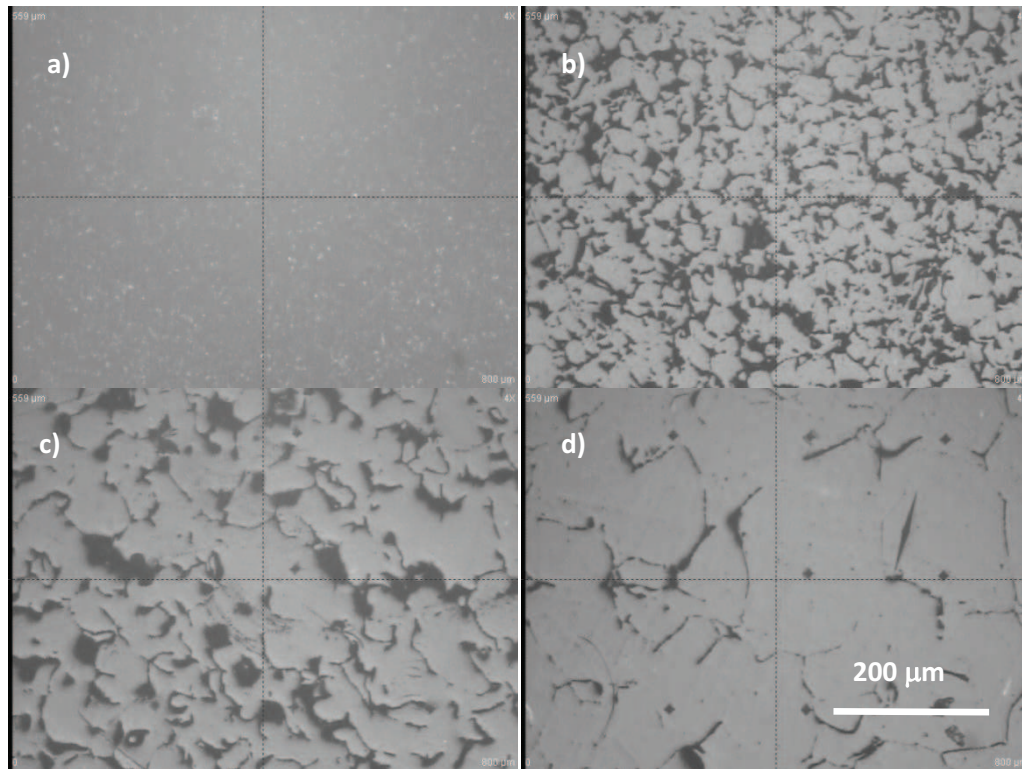


**Fig. VIII- 1.** Fotografías que muestran las indentaciones realizadas con la punta en los nanocomposites sinterizados obtenidos a partir de los vidrios experimentales y comerciales: (a) HPV75C, (b) HPV64C, (c) HPV61C, (d) HPV50C, (e) HPPL3C, (f) HPPL2C y (g) HPV50Ni02. La escala es común para todos.



**Fig. VIII- 2.** Fotografías que muestran las indentaciones realizadas con la punta Knoop en los nanocomposites sinterizados obtenidos a partir de los vidrios experimentales y comerciales: (a) HPV75C, (b) HPV64C, (c) HPV61C, (d) HPV50C, (e) HPPL3C, (f) HPPL2C y (g) HPV50Ni. La escala es común a todos las fotos.





**Fig. VIII- 3. Fotografías de microdureza Vickers con una carga de 0.9N de los composites de vidrio/NFC preparados a partir de vidrios comerciales (a) HPPL5C, (b) HPPL4C, HPPL3C y HPPL2C. La escala se aplica a todas las fotografías.**

Los valores obtenidos para los nanocomposites más densificados están próximos a los vidrios comerciales tipo Pyrex o Vycor de similar composición. Así, el Pyrex posee  $H_v = 5.4 \text{ GPa}$ ,  $E = 63 \text{ GPa}$  y  $K_{IC} = 0.8 \text{ MPam}^{1/2}$ , y el Vycor  $H_v = 4.9 \text{ GPa}$ ,  $E = 70 \text{ GPa}$  y  $K_{IC} = 0.8 \text{ MPam}^{1/2}$  [275,373].

Finalmente comentar que la relación que la densificación y la microdureza también fue observado por Todd et al. [267] y Boccaccini et al. [256], lo que claramente indica que las propiedades mecánicas aumentan con la densificación y no con el contenido en nanofibras.

Tabla VIII.- 1 Valores de microdureza Vickers, Knoop y el módulo de Young de los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos a partir de vidrios experimentales y comerciales sinterizados.

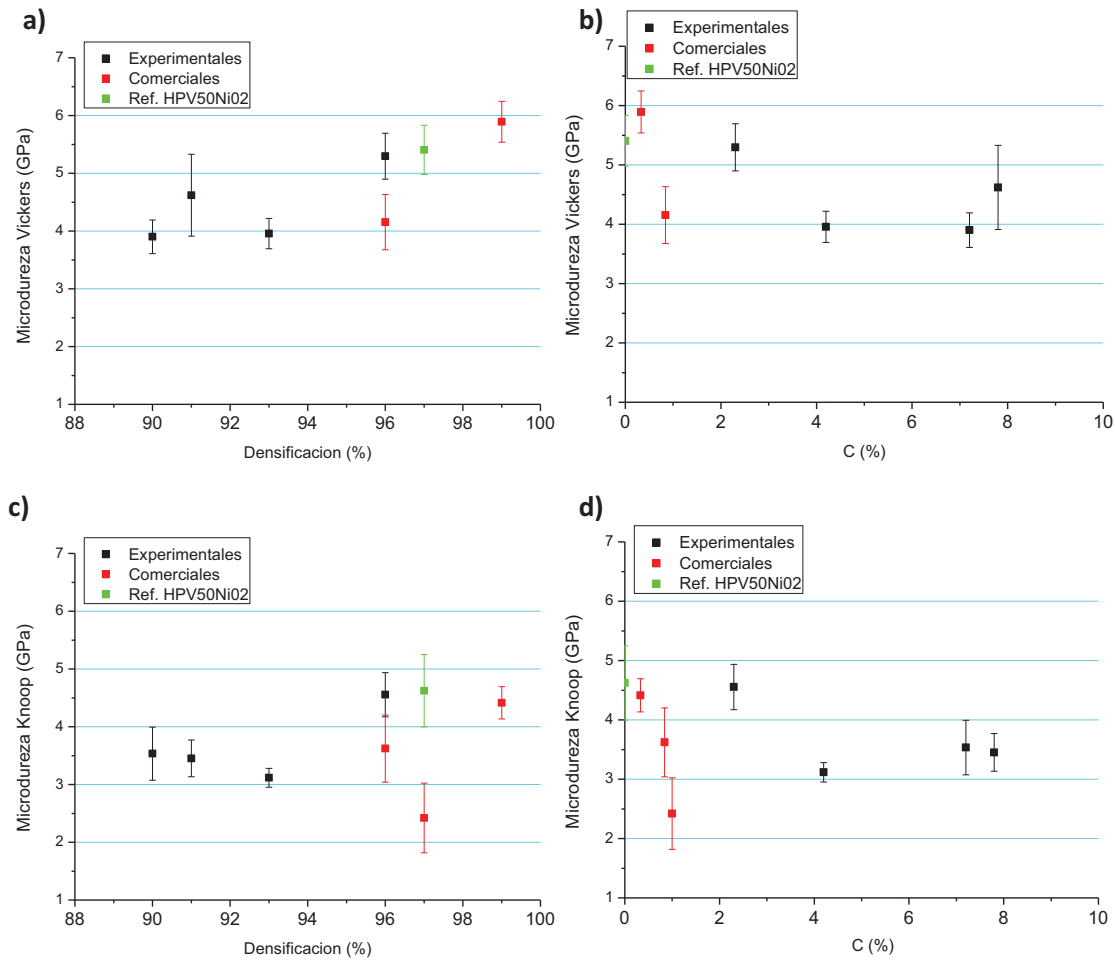
	Nombre	*C (%)	Densificación (%)	H <sub>V</sub> (GPa)		E (GPa)	
				4.9 N	0.9 N	4.9 N	0.9 N
Experimentales	HPV75C	2.4	96	5.3±0.4	-	42.6±3.2	-
	HPV64C	4.2	93	4.0±0.3	-	26.9±1.8	-
	HPV61C	7.2	90	3.9±0.3	-	23.1±1.7	-
	HPV50C	7.8	91	4.6±0.7	-	28.3±4.3	-
Comerciales	HPPL5C	5.8	89	-	2.2±0.5	-	26.1±3.4
	HPPL4C	1.0	97	-	4.6±0.4	-	44.1±3.6
	HPPL3C	0.8	96	4.2±0.5	5.0±0.5	33.0±3.8	47.1±2.4
	HPPL2C	0.3	99	5.9±0.3	5.5±0.1	43.6±2.6	45.7±2.6
Referencia	HPV50Ni02	0	97	5.4±0.4	-	36.3±2.9	-

\*Contenido en C después de la sinterización.

Tabla VIII.- 2 Valores de microdureza Knoop y K<sub>IC</sub> de los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos a partir de vidrios experimentales y comerciales sinterizados y del vidrio HPV50Ni02 utilizado como referencia.

	Nombre	C* (%)	Densificación (%)	H <sub>k</sub> (GPa)	K <sub>IC</sub> (MPam <sup>1/2</sup> )
Experimentales	HPV75C	2.4	96	4.5±0.4	1.0±0.1
	HPV64C	4.2	93	3.1±0.2	0.7±0.1
	HPV61C	7.2	90	3.5±0.5	0.5±0.1
	HPV50C	7.8	91	3.5±0.3	0.6±0.1
Comerciales	HPPL5C	5.8	89	-	-
	HPPL4C	1.0	97	2.4±0.6	-
	HPPL3C	0.8	96	3.6±0.6	0.6±0.2
	HPPL2C	0.3	99	4.4±0.3	0.9±0.1
Referencia	HPV50Ni02	0	97	4.6±0.6	1.0±0.1

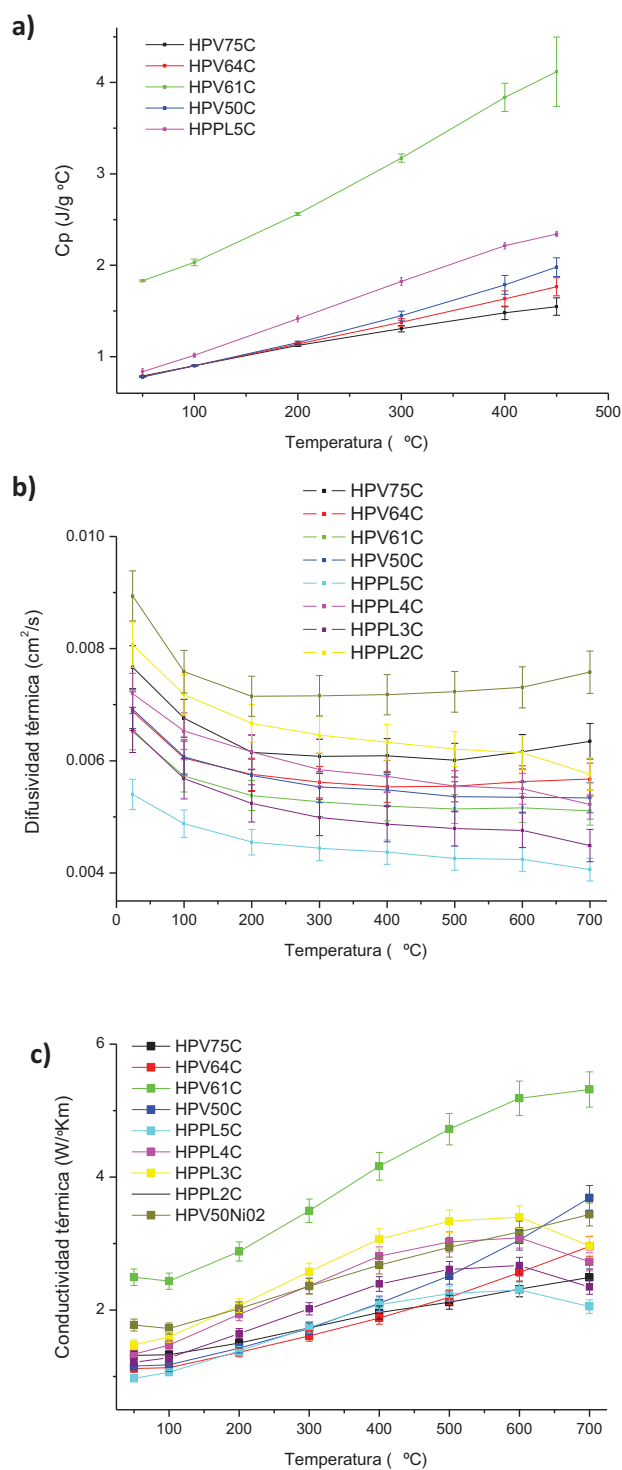
\*Contenido en C después de la sinterización.



**Fig. VIII- 4.** Representación de la relación entre la microdureza Vickers y la a) densificación y b) el contenido en C y entre la microdureza Knoop y también la c) densificación y d) el contenido en C de los composites vidrio/NFC sinterizados obtenida a partir de una carga de 0.9N.

## **VIII.2. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.**

Como se comentó en el apartado Experimental (Capítulo II), la conductividad térmica de los nanocomposites vidrio/NFC fue calculada a partir de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ), la densidad y la difusividad térmica. En la Fig. VIII-5 se han representado las variaciones de la capacidad calorífica, difusividad térmica y la conductividad térmica en función de la temperatura.



**Fig. VIII- 5. Variación con la temperatura de a) calor específico b) difusividad térmica y c) la conductividad térmica calculada de los nanocompuestos de vidrio/NFC y del vidrio HPV50Ni02 utilizado como referencia.**

En general se observa que los valores de  $C_p$  aumentan con la temperatura y con el contenido en nanofibras de carbono. Por otro lado, la difusividad térmica (Fig. VIII-5b)

disminuye con la temperatura en los nanocomposites preparados a partir de vidrios comerciales, mientras que en los preparados a partir de vidrios experimentales disminuye hasta alcanzar los 300 °C y posteriormente se mantiene prácticamente constante.

En la Tabla VIII-3 se ha recogido los valores de conductividad térmica en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 a 700 °C, para todos los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos. La conductividad térmica también han sido representados en la Fig. VIII.5c. En todos los nanocomposites vidrio/NFC se observa un aumento de la conductividad térmica con la temperatura, sin embargo para los obtenidos a partir de vidrios comerciales comienza a disminuir a partir de 600 °C. En la Fig. VIII-5c está representado también el vidrio HPV50NiO2 (el cual no contiene nanofibras) sinterizado en las mismas condiciones, observándose que presentan la misma tendencia y cuyos valores están comprendidos entre el resto de los nanocomposites vidrio/NFC desarrollados.

Teniendo en cuenta que la conductividad térmica de diferentes vidrios comunes está próxima a 1 W/mK (1.44 W/mK en concreto para la sílice), es decir son materiales aislantes térmicamente, puede concluirse que todos los nanocomposites vidrio/NFC desarrollados en esta Tesis son también aislantes a pesar de que poseen diferentes contenidos en nanofibras de carbono y que, en teoría, estas deberían ser conductoras térmicas. Sin embargo se aprecia que el nanocomposite HPV61C posee un mayor valor de conductividad térmica a pesar de que no es el de mayor contenido en nanofibras ni es el de mayor densificación. Este resultado debe estar relacionado por lo tanto, con la forma de crecimiento de las nanofibras dentro de los poros del vidrio lixiviado de partida en el cual se le había adsorbido el compuesto de Ni. Posiblemente tanto el tipo y tamaño de sus poros como la distribución de éstos es un factor influyente en la difusión del CH<sub>4</sub> y, por lo tanto, en el crecimiento de las nanofibras.

A pesar de los prometedores valores de conductividad térmica para NTC o NFC (3000-4000 W/mK) los valores encontrados en la bibliografía para nanocomposites de matriz vítrea o cerámica reforzados con NTC o NFC siempre han sido muy inferiores a los esperados[374,375,376] lo que ha sido explicado en base a diferentes hechos como son la dispersión fonón-fonón entre nanotubo/nanotubo, nanotubo/matriz o por la presencia de defectos en la estructura [260,377]. Así, en la bibliografía se ha mostrado como dicha conductividad puede aumentar desde 1.2 a 16 W/mK en el caso de utilizar NTC alineados y posteriormente recubiertos con un vidrio de boroaluminosilicato preparado por sol-gel [268,272]. También, en otros trabajos se ha descrito que materiales de SiO<sub>2</sub> pueden aumentar

desde 2.4 a 4.1 W/mK cuando se incorpora un 10% de MWNT en volumen[378,260]. Cuando se han utilizado cerámicas de conductividad térmica más elevada como alúmina[379,380], nitruro de aluminio[381,382] o nitruro de silicio[383] (15 W/Km) se han observado mejoras de la conductividad térmica dependiendo del procesado (sinterización mediante Spark Plasma Sintering).

**Tabla VIII.- 3. Comparación de la conductividad térmica obtenida vidrios experimentales y comerciales con NFC sinterizados por prensado en caliente y con el vidrio HPV50Ni sin NFC a diferentes temperaturas.**

Conductividad térmica (W/Km)									Ref
	HPV75C	HPV64C	HPV61C	HPV50C	HPPL5C	HPPL4C	HPPL3C	HPPL2C	HPV50 NiO2
C*(%)	1.3	2.8	7.4	7.9	6.2	1.5	0.8	0.3	
Densif. (%)	96	93	90	91	89	97	96	99	99
50 °C	1.3±0.07	1.1±0.06	2.5±0.12	1.2±0.06	1.0±0.05	1.3±0.07	1.5±0.07	1.2±0.06	1.8±0.07
100 °C	1.3±0.07	1.1±0.06	2.4±0.12	1.2±0.06	1.1±0.05	1.5±0.07	1.6±0.08	1.3±0.06	1.7±0.09
200 °C	1.5±0.08	1.4±0.07	2.9±0.14	1.4±0.07	1.4±0.07	1.9±0.10	2.1±0.10	1.7±0.8	2.0±0.10
300 °C	1.7±0.09	1.6±0.08	3.5±0.17	1.7±0.09	1.7±0.09	2.4±0.12	2.6±0.13	2.0±0.10	2.4±0.12
400 °C	2.0±0.10	1.9±0.09	4.2±0.21	2.1±0.11	2.1±0.10	2.8±0.14	3.1±0.15	2.4±0.13	2.7±0.13
500 °C	2.1±0.11	2.2±0.11	4.7±0.24	2.5±0.13	2.3±0.11	3.0±0.15	3.3±0.17	2.6±0.14	2.9±0.15
600 °C	2.3±0.12	2.6±0.13	5.2±0.26	3.1±0.15	2.3±0.12	3.1±0.15	3.4±0.17	2.7±0.13	3.2±0.16
700 °C	2.5±0.12	3.0±0.15	5.3±0.27	3.7±0.18	2.1±0.10	2.7±0.14	3.0±0.15	2.3±0.12	3.4±0.17

\*Carbono después de la sinterización

### **VIII.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.**

En la Tabla VIII-4 se han recogido los valores de conductividad eléctrica obtenida para los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos en esta Tesis. También se recogen los datos del vidrio V5002Ni sinterizado en las mismas condiciones así como de vidrios y sílice comerciales recogidos de la bibliografía. De acuerdo a estos resultados se puede observar un aumento de la conductividad eléctrica de varios órdenes de magnitud entre los nanocomposites con NFC y el propio vidrio V5002Ni (el cual no contiene NFC), y mucho más alta si se compara con vidrios o la sílice comerciales. Como resultado del proceso de formación de nanofibras in situ dentro de los vidrios porosos seguido de sinterización por prensado en caliente se pueden obtener materiales (nanocomposites) con buena conductividad eléctrica pasando de tener materiales aislantes a ser semiconductores.

Con respecto a los resultados encontrados para otros nanocomposites de vidrio/NTC, como ya se comentó en la sección I.3 del Capítulo I los mejores resultados han sido obtenidos mediante la utilización de NTC alineados e infiltrados posteriormente con un gel precursor cerámico [272]. En estos casos se alcanzaron valores de 500-800 S/m. Sin embargo si dichos composites vidrio/NTC los NTC no están alineados los valores varían entre 80 y 210 S/m con contenidos en MWCNT del 5 al 15% Todd et al. [271]. Igualmente para un vidrio de aluminoborosilicato Guo et al. [259] obtuvo valores de 65 S/m con un 10% MWCNT preparado mediante dispersión una disolución coloidal. Los mejores resultados obtenidos en esta memoria son para el nanocomposite HPV61C y son comparables a los de Todd et al. en cuanto a su contenido en C y mejores que los de Guo et al a pesar de que en ambos casos la densificación alcanzada en dichos trabajos fue mejor que la obtenida para el nanocomposite HPV61C de esta memoria. También, es interesante destacar el valor de la conductividad del nanocomposite con menor contenido en carbono (HPL2C) que con 0,3 % que presenta una conductividad de 1.0 S/m y que puede compararse con el que obtuvo De Andrade et al. [270] (0.6 S/m con un 0.29 % de DWCNT).

**Tabla VIII.- 4. Comparación de la conductividad eléctrica obtenida nanocomposites obtenidos a partir de vidrios experimentales y comerciales sinterizados por prensado en caliente.**

	Nombre	C * (%)	Densificación (%)	Conductividad eléctrica (S/m)
Experimentales	HPV75C	2.4	96	$8 \pm 0.5$
	HPV64C	4.2	93	$54 \pm 1$
	HPV61C	7.2	90	$135 \pm 2$
	HPV50C	7.8	91	$81 \pm 3$
Comerciales	HPPL5C	5.8	89	$38 \pm 0.5$
	HPPL4C	1.0	97	$7 \pm 0.8$
	HPPL3C	0.8	96	$4 \pm 0.5$
	HPPL2C	0.3	99	$1 \pm 0.5$
Referencia	HPV50Ni	0	99	$1 \times 10^{-7} \pm 0.5 \times 10^{-8}$
	Pyrex			$10^{-11} - 10^{-15}$
	SiO <sub>2</sub>			$1.3 \times 10^{-18}$

\*Carbono después de la sinterización

La relación de la conductividad eléctrica de los nanocomposites con el contenido en C, densificación y tamaño de poro de los vidrios después de la impregnación (TablaVI.-24, del

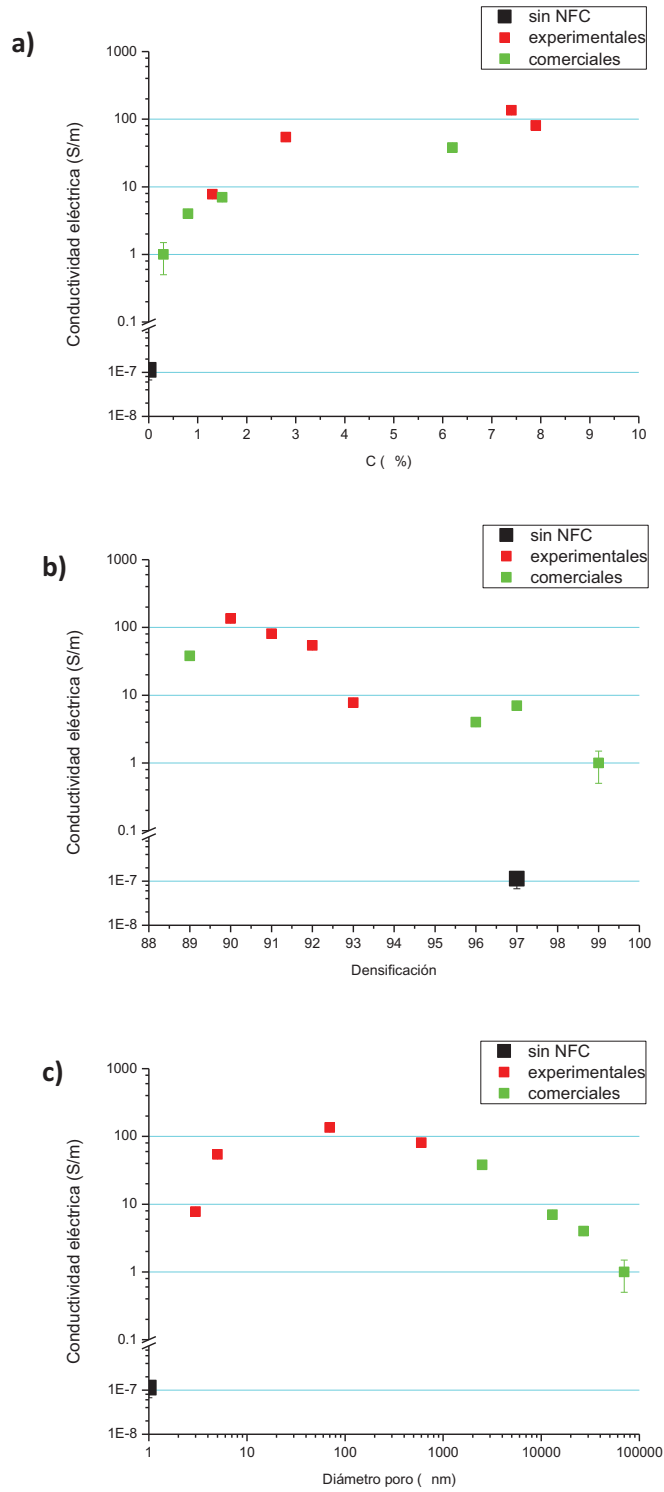
capítulo VI) se han representado en la Fig.VIII-6. Tal y como puede apreciarse en la Fig. VIII-6a) existe un aumento de la conductividad con el contenido de C, es decir con la cantidad de nanofibras formadas. Dicho aumento alcanza un máximo para el nanocomposite con un 7% (nanocomposite HPV61C) y para mayores valores de C se observa un ligero descenso.

Por otro lado, en relación con la densificación (Fig. VIII-6b) la variación de la conductividad eléctrica muestra dos comportamientos. Para densificaciones comprendidas entre 89 y 90 % la conductividad aumenta, pero para mayores densificaciones disminuye. Esta variación está muy influida por el contenido en carbono tal y como se ha comentado en el párrafo anterior. Es de tener en cuenta que para tener alta conductividad eléctrica debe existir percolación entre las nanofibras existentes. Si dicha percolación se ha roto durante la densificación (tal y como se ha comentado en el Capítulo VII) debido a la reacción entre el vidrio y las nanofibras, aunque exista gran cantidad de nanofibras la conductividad puede ser pequeña. Según los valores de la Tabla VIII-4 se puede comprobar cómo para solo un 0.3% de C ya se obtienen valores de 1 S/m, es decir se aumenta desde  $10^{-7}$  S/m, con respecto al vidrio sin nanofibras, y desde  $10^{-11}$  S/m para los vidrios comerciales. Podría decirse, por lo tanto, que con un 0.3% de nanofibras (o incluso menos) se ha alcanzado el umbral de percolación.

Finalmente hay que destacar la correlación entre la conductividad eléctrica y el tamaño de poro medio (Fig. VIII-6c). En este caso se observa que existe un valor máximo de conductividad para un tamaño de poro unos 100 nm, disminuyendo para valores inferiores o superiores. En concreto el máximo valor de conductividad tiene lugar para el nanocomposite HPV61C el cual posee una estructura porosa que favorece el crecimiento de las nanofibras dentro de los poros de dicho vidrio. Posiblemente tanto el tipo y tamaño de sus poros como la distribución de éstos es un factor influyente en la difusión del  $\text{CH}_4$  y, por lo tanto, dirige en el crecimiento de las nanofibras.

Este resultado concuerda con lo que ocurriría con las medidas de conductividad térmica, por lo que se puede concluir que tanto la conductividad eléctrica como la térmica no están tan influidas por la densificación como por el contenido en nanofibras (% de C), sino que debe influir la dispersión de éstas en el interior del material.





**Fig. VIII- 6. Representación de la relación entre la conductividad eléctrica de los nanocomposites vidrio/NFC sinterizados frente a (a) su contenido en C, (b) densificación y (c) diámetro de poro después de la impregnación**

#### **VIII.4. CONCLUSIONES PARCIALES.**

1. En los nanocomposites vidrio/NFC obtenidos a partir de vidrios experimentales y comerciales sinterizados mediante prensado en caliente, se aprecia una disminución tanto de la microdureza (Vickers y Knoop independientemente de la carga), como del módulo de Young y la tenacidad al aumentar el contenido en NFC y por lo tanto, al disminuir la densificación del material.
2. Los nanocomposites que presentan una elevada densificación presentan unos valores ( $H_v$ ,  $H_K$ ,  $E$  y  $K_{IC}$ ) comparables a los vidrios de referencia (Vycor o Pyrex).
3. Los valores obtenidos de conductividad térmica para los ensayos realizados desde temperatura ambiente hasta 700 °C, muestran que los nanocomposites vidrio/NFC son aislantes térmicos, como la matriz vítrea, independientemente de la cantidad de NFC generada y de la sinterización obtenida.
4. El material que presenta un mayor aumento de conductividad térmica es el HPV61C (2.43 a 5.32 W/mK para t.a y 700 °C, respectivamente), que no es el que presenta ni mayor contenido en NFC ni una mayor densificación.
5. Por otro lado, en los nanocomposites vidrio/NFC se observa un gran incremento en la conductividad eléctrica, transformando el vidrio de un material aislante en un material semiconductor.
6. El umbral de percolación es del 0.3 % de contenido en carbono.
7. El valor más elevado de conductividad eléctrica es obtenido para el nanocomposite HPV61C con un valor de 135 S/m.



## **IX. CONCLUSIONES FINALES.**

1. Materiales del tipo nanocomposites vidrio/NFC densos (89-99 %) con un porcentaje de NFC que varía desde 0.3 a 7.8 % se pueden obtener a partir de la formación “in situ” de NFC en el interior de vidrio poroso y posterior sinterización mediante prensado en caliente.
2. La lixiviación ácida de vidrios silicobóricos separados en fases da lugar a vidrios porosos con distribuciones de tamaño de poro específicas así como morfologías diferentes en función de la composición inicial. Estos vidrios se han obtenido de forma experimental mediante un proceso térmico de separación de fases y lixiviación selectiva de la fase enriquecida en borato sódico.
3. De esta manera los vidrios con morfología de fases interconectadas da lugar a una microestructura porosa interconectada, con tamaño de poro controlado que varía desde LV75 que es micro (<2 nm) y mesoporoso (<10 nm), LV64 meso (<50 nm) y macroporoso (10 nm) y LV61 macroporoso (100 y 200 nm).
4. El vidrio que presenta una morfología goticular (LV50) da lugar a un vidrio poroso con microestructura de agregado de partículas que presentan una distribución de poro no controlado que comprende meso (40 nm) y macroporos (600 nm).
5. Para analizar el efecto que produce el tamaño de poro en la formación de NFC además de los vidrios obtenidos de forma experimental se han empleado vidrios comerciales de mayor tamaño de poro (2500-70000 nm).
6. La impregnación de vidrios porosos con  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  da lugar a la formación de un compuesto de Ni de tipo antigorita. Este compuesto de  $\text{Ni}^{+2}$  posteriormente es reducido a Ni metálico y cataliza la descomposición de metano para formar NFC.
7. La microestructura y tamaño de poro del vidrio son factores determinantes que van a repercutir en las propiedades obtenidas en el material final, influyendo en el contenido y disposición del catalizador, en la formación de NFC y en la sinterización para conseguir un material denso.
8. En los vidrios experimentales al aumentar el tamaño de poro, aumenta la cantidad de Ni incorporado, mientras que en los comerciales disminuye.
9. Por otro lado, la temperatura, la relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  y la concentración de Ni también son determinantes en la formación de NFC. Se ha seleccionado la temperatura de 600 °C (3 horas), con una relación  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  de 100:100  $\text{cm}^3/\text{min}$  y una concentración de  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  que son comparables a los que se encuentran en la bibliografía.

### Conclusiones Finales.

10. En los vidrios experimentales con separación de fases interconectadas se obtiene tras el proceso de lixiviación una porosidad controlada que dirige la deposición de Ni y posterior formación de NFC sobre todo en el interior de los poros. En estos vidrios cuanto mayor es el tamaño de poro (200 nm) mayor es la cantidad de Ni incorporada así como la formación de NFC. Por este motivo, el nanocomposite vidrio/NFC HPV61C es en el que se consigue un mayor aumento de las conductividades térmica y eléctrica con respecto a la matriz vítrea. Sin embargo, tanto en el vidrio con separación de fases goticular como en el vidrio comercial, la deposición del Ni y posterior formación de NFC se ha producido sobre todo en la superficie del vidrio, de una manera menos controlada y esto explica que las propiedades obtenidas sean inferiores.

11. Los valores máximos obtenidos de conductividad térmica para HPV61 a t.a y 700 °C son 2.43 a 5.32 W/mK siendo el material aislante térmico.

12. El valor máximo de conductividad eléctrica para HPV61 es de 135 S/m siendo el material un semiconductor eléctrico.

13. El umbral de percolación para aumentar la conductividad eléctrica del vidrio es de un 0.3 % en carbono.

## X. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] J. Rincón, A. Durán. "Separación de Fases en vidrios El sistema  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ " Ed. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. (1982).
- [2] W. Vogel. "Structure and crystallization of glasses". Ed. Pergamon Press. (1971).
- [3] H. E. Cook, J. E. Hilliard, "A single method of estimating the chemical spinodal" Trans AIME 1(1965), 233, 142-146.
- [4] D. G. Burnett, R. W. Douglas, "Liquid-liquid phase separation in the soda-lime-silica system". Phys. Chem. Glass. (1970), 11, 125-135.
- [5] O.V Maruzin, E.A. Porai-Koshits, "Phase separation in glass", Ed. North Holland, (1984).
- [6] W. Haller, "Rearrangement kinetics of the liquid-liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts". J. Chem. Phys. (1965), 42, 686-693.
- [7] R. A. Swalin, "Thermodynamics of Solids". Ed. John Wiley and Sons, Inc. (1962).
- [8] J. H. Hildebrand, "Solubility. XII. Regular solutions." J. Am. Chem. Soc. (1929), 51, 66-80.
- [9] R. J. Charles, "Activities in  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{O}$ , and  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  solutions" J. Am. Ceram. Soc., (1967), 50, 631-641.
- [10] J. J. Hammel, "Direct measurement of homogeneous nucleation rates in a glass forming system." J Chem Phys., (1967), 46, 2234-2244.
- [11] D. G. Burnett, Ph. Thesis, University of Sheffield (1968).
- [12] J.W. Christian, "The theory of phases transformation in metals and alloys". Ed. Pergamon Press (1965).
- [13] J. Burke, "La cinetique des changements de phase dans les metaux". Ed Masson (1968).
- [14] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy" J. Chem. Phys., (1958), 28, 258-267.
- [15] J. W. Cahn, "Free energy of a nonuniform system. II. Thermodynamic basis" J. Chem. Phys., (1959), 30, 1121-1124.
- [16] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, "Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible" J. Chem. Phys., (1959), 31, 688-700.
- [17] M. Hillert, "Solid-solution model for inhomogeneous systems" Acta Met. (1961), 9, 525-534.
- [18] J. M. Cahn, "On spinodal decomposition" Acta Met. (1961), 9, 795-801.
- [19] J. M. Cahn, "Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems" J. Chem. Phys., (1965), 42, 93-99.
- [20] J. M. Cahn, "Spinodal decomposition" Trans. Met. Soc. AIME, (1968), 242, 166-180.
- [21] T. Yazawa, K. Kuraoka, T. Akai, N. Umesaki, and W. Du, "Clarification of phase separation mechanism of sodium borosilicate glasses in early stage by nuclear magnetic resonance", J. Phys. Chem. B (2000), 104, 2109-2116.
- [22] J. M. Cahn, "The later stages of spinodal decomposition and the beginnings of particle coarsening" Acta Met. 14 (1966), 1685-1692.
- [23] J. E. Hilliard, "Phase Transformations". Ed. H. I. Aronson. Chapman and Hall, (1970).
- [24] H. E. Cook, "Brownian motion in spinodal decomposition" Acta Met. (1970), 18, 297-306.
- [25] R. W. Hopper, D. R. Uhlman, "Higher derivatives in the thermodynamics of nonuniform solutions. I. basic interface theory" J. Chem. Phys. (1972), 56, 4043-4053.

## Bibliografia.

- [26] R. W. Hopper, D. R. Uhlman, "Higher derivative terms in spinodal decompositions" *Acta Met.* 21 (1973), 267-272.
- [27] P. F. James "Liquid-phase separation in glass-forming systems" *J. Mat. Sci.* (1975), 10, 1802-1825.
- [28] G. W. Greenwood, "The growth of dispersed precipitates in solutions" *Acta Met*, (1956), 4, 243-248.
- [29] M. Lifshitz y V. V. Slyosov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions" *J. Chem. Phys. Solids*, (1961), 19, 35-50.
- [30] E. Warren, A. G. Pincus, "Atomic considerations in immiscibility in glass systems" *J. Am. Ceram. Soc.*, (1940), 23, 301-304.
- [31] A Ditzel, "Glasstruktur und glaseigenschaften" *Glastechn. Ber.* (1949), 22, 212-224.
- [32] F.P. Glasser, I. Warshaw, R. Roy, "Liquid immiscibility in silicate systems" *Phys. Chem. Glass* (1960), 2, 39-45.
- [33] E. M. Levin, S. Block, "Structural interpretation of immiscibility in oxide systems I. Analysis and calculation of immiscibility". *J. Am. Ceram. Soc.* (1957), 40, 95-106.
- [34] E. M. Levin, S. Block, "Structural interpretation of immiscibility in oxide systems II. Coordination principles applied to immiscibility" *J. Am. Ceram. Soc.* (1957) 40, 113-118.
- [35] E. M. Levin, S. Block, "Structural interpretation of immiscibility in oxide systems III. "Effect of alkalis and alumina in ternary systems". *J. Am. Ceram. Soc.* (1958) 41, 49-54.
- [36] E. M. Levin, S. Block, "Structural interpretation of immiscibility in oxide systems IV. Occurrence extent and temperature of monotectic." *J. Am. Ceram. Soc.* (1967), 50, 29-38.
- [37] J.D. Mackenzie, "Modern aspects of the vitreous state", Ed. Butterworths, London, Vol. 1, (1960).
- [38] W. Haller, D. H. Blackburn, H. J. Simmons, "Miscibility gaps in alkali-silicate binaries - data and thermodynamic interpretation". *J. Amer. Ceram. Soc.* (1974), 57, 120-126.
- [39] P. B. Macedo, J. H. Simons, "Theoretical analysis of miscibility gaps in the alkali-borates" *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, (1974), 78, 53-59.
- [40] H. P. Hood, M. E. Nordberg, U. S. Patent, 2,286.275 (1942).
- [41] O. S. Molchanova. "Field of anomalous glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ " *Steklo Keram.* (1957), 5, 5-7.
- [42] W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff, R. J. Charles, "Metastable immiscibility surface in the system  $\text{Na}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ " *J. Am. Ceram. Soc.* (1970), 53, 34-39.
- [43] G. R. Srinivasam, G. R. Tweer, P. B. Macedo, A. Sarkar, W. Haller, "Phase separation in  $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$  system" *J. Non-Cryst. Solids*, (1971), 6, 221-239.
- [44] T. H. Elmer, M. E. Nordberg, G. B. Carrier, E. J. Korda, "Phase separation in borosilicate glasses as seen by electron microscopy and scanning electron microscopy" *J. Am. Ceram. Soc.* (1970), 53, 171-175.
- [45] S. Scholes, F. C. Wilkinson, "Glassy phase separation in sodium borosilicate glasses" *Discus. Faraday Soc.* (1970), 50, 175-181.
- [46] E. A. Porai-Koshits, *The Structure of Glass*, Vol. 1, Ed. Consultants Bureau, (1958) 112-124.
- [47] T. J. Rockett, W. R. Foster, R. G. Ferguson, "Metastable liquid immiscibility in the system silica-sodium tetraborate" *J. Am. Ceram. Soc.* (1965), 48, 329-331.
- [48] F. Y. Galakhov, O. S. Alekseeva, *The Structure of Glass*, Vol. 8, Ed. Consultants Bureau, (1973), 80-83.

- [49] R. R. Shaw, D. R. Uhlman, "Subliquidus immiscibility in binary alkali borates" J. Am. Ceram. Soc. (1968), 51, 377-382.
- [50] N. S. Andreev, D. A. Goganov, E. A. Porai-Koshits, Y. G. Sokolov, The Structure of Glass, Vol. 3. Ed. Consultants Bureau, (1964), 47-52.
- [51] J. J. Hammel, VII Congreso de la ICG, Bruselas (1965), Vol. 1.
- [52] R. J. Charles, "Phase Separation in Borosilicate Glasses" J. Am. Ceram. Soc., (1964) 47, 559-563.
- [53] S. P. Zhdanov, E. V. Koromal'di, L. G. Smirnova, IX Congreso Internacional del Vidrio, Versalles (1971) pp. 463-471.
- [54] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, "Determination of tie-line directions in the metastable phase-separation regions of ternary systems" J Non-Cryst. Solids, (1972) 11, 199-218.
- [55] O. V. Mazurin, G. P. Roskova, T. V. Antropova, "On the influence of temperature on the directions of conodes in the metastable liquid-liquid phase separation region of the sodium borosilicate system" Fiz Kim Stekla, (1981), 7, 560-569.
- [56] W. Haller, P. B. Macedo, "Origin of phase connectivity in microheterogeneous glasses", Phys. Chem. Glass. (1968), 9, 153-155.
- [57] G. R. Srinivasan, A. Sarkar, P. K. Gupta, P. B. Macedo, "Electron microscope observations of phase separation near spinodal boundary in a sodium borosilicate glass" J Non-Cryst. Solids (1976), 20, 141-178.
- [58] D. Dalmas, A. Lelarge, D. Vandembroucq "Quantitative AFM analysis of phase separated borosilicate glass surfaces" J. Non-Cryst. Solids (2007), 353, 4672-4680.
- [59] W. Skatulla, W. Vogel, H. Hessel, "Phase separation and boron anomaly in simple sodium borate and technical alkali-borosilicate glasses", Silikattechnik, (1958) 9, 51-62.
- [60] E. A. Porai-Koshits, V. I. Averjanov, "Primary and secondary phase separation of sodium silicate glasses" J. Non-Cryst. Solids (1968), 1, 29-38.
- [61] B. C. Bunker, G.W. Arnold, D.E. Day, P.J. Bray, "The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching" J. Non-Cryst. Solids (1986), 87, 226-253.
- [62] P. J. Bray, "Nuclear magnetic resonance studies of glass structure" J. Non-Cryst. Solids (1985), 73, 19-45.
- [63] Y. H. Yun and P. J. Bray, "Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>" J. Non-Cryst. Solids, (1978), 27, 363-380.
- [64] W. Dell, P. J. Bray and S. Z. Xiao, "<sup>11</sup>B NMR studies and structural modeling of glasses of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> high soda content" J. Non-Cryst. Solids. (1983), 58, 1-16.
- [65] T. V. Antropova, "Kinetics of corrosion of the alkali borosilicate glasses in acid solutions. J. Non-Cryst. Solids" (2004), 345-346, 270-275.
- [66] A.A. Belyustin, I.S. Ivanovskaja, Proc. XV Int. Congr. Glass 1a (1989) 136
- [67] H. P. Hood, M. E. Nordberg, Patent US 2.221.709, (1940).
- [68] M. E. Nordberg, "Properties of some vycor-brand glasses". J. Am. Ceram. Soc., (1944), 27, 299-305.
- [69] S. P. Zhdanov, "Structural peculiarities of sodium borosilicate glasses in relation to chemical stability", Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk, (1959), 8, 976-982.
- [70] S. P. Zhdanov, E. V. Koromal'di "Structural peculiarities of sodium borosilicate glasses in relation to their chemical stability Communication 2. Causes of the sharp changes in the chemical stability of sodium borosilicate glasses associated with the composition and thermal history of the glasses" Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk, (1959), 8, 601-610.



## Bibliografia.

- [71] S. P. Zhdanov, E. V. Koromal'di "Structural peculiarities of sodium borosilicate glasses in their relation to chemical stability Communication 1. Chemical stability of some low-alkali sodium borosilicate glasses and the structure of the products obtained by leaching" *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk*, (1959), 8, 787-793.
- [72] M. Tomozawa, T. Takamori, "Effect of phase separation on HF etch rate of borosilicate glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* (1977) 60, 301-304.
- [73] T. Takamori, M. Tomozawa, "HCl leaching rate and microstructure of phase-separated borosilicate glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* (1978) 61, 509-512.
- [74] M. Tomozawa, T. Takamori, "Relation of surface structure of glass to HF acid attack and stress state" *J. Am. Ceram. Soc.* (1979) 62, 370-373.
- [75] F. Ramachandran, B. C. Pai, N. Balasubramanian, "Studies on the acid resistance of E glass" *J. Am. Ceram. Soc.* (1980), 63, 1-3.
- [76] O. V. Mazurin. *The Structure of Glass*, Vol. 5. Ed. Consultants Bureau (1965), 37-42.
- [77] W. P. Kilroy, "Kinetics and analysis during acid leaching of phase-separated borosilicate glass" *J. Am. Ceram. Soc.* (1978), 61, 457-458.
- [78] N. P. Danilova, O. V. Mazurin, T. S. Tsekhomskaya, *Congreso Internacional del Vidrio, Versalles* (1971) pp. 825-841.
- [79] K. Eguchi, K. Tasaka, S. Tarumi, "Effect of Composition on the Heat-Treatment Time for Phase-Separating Borosilicate Glasses and the Time for Leaching the Separated Glasses," *Yogyo Kyokai Shi*, (1969), 77, 301-309.
- [80] L. A. Crechanik, L. A. Balskaya, *The Structure of Glass*, Vol. 8. Ed. Consultants Bureau (1965), 114-117.
- [81] S. P. Zhdanov, E. V. Koromal'di, *The Structure of Glass*, Vol. 5 (1965), 92-98.
- [82] A. Makishima, A. D. Mackenzie, J. S. Hammel, "The leaching of phase-separated sodium borosilicate glasses" *J. Non-Cryst. Solids*. (1979), 31, 377-383.
- [83] M. Tomozawa, Y. Kawamoto, T. Takamori "Discussion on 'the leaching of phase-separated sodium borosilicate glasses' by Makishima, Mackenzie and Hammel" *J. Non-Cryst. Solids*. (1980), 37, 437-439.
- [84] G. B. Carrier, J. Flannery, Patent US, 2.116.525, (1971).
- [85] H. Biava, "Contribution a l'étude des propriétés d'un verre opalescent á quatre constituants" *Verres Réfract.* (1974), 28, 137-178.
- [86] N. K. Mitra, T. K. Gangopadhyay, P. Mukherjee, S. K. Debnath, "Effect of substitution of zirconia on the chemical durability of alkali borosilicate glasses". *Indian Ceramics* (1972) 16, 7-10.
- [87] N. M. Pavluskin, Zh. A. Olobikyan, *The Structure of Glass*, Vol. 8, Ed. Consultants Bureau, (1965), 118-121.
- [88] P. B. Macedo, T. A. Litovitz, Patent US 4.110.093, (1978).
- [89] P. B. Macedo, T. A. Litovitz, Patent US 3.938.974, (1976).
- [90] A. De Panafieu, Y. F. Nemaud, C. Baylac, M. Turpin, M. Faure, F. Gauthier, "Production of low loss optical fibres by the technique of phase separation and leaching", *Phys. Chem. Glass.*, (1980), 21, 22-24.
- [91] E. M. Rabinovich M. Ish-Shalom, A. Kiselev, "Metastable liquid immiscibility and Vycor-type glass in phosphate-silicate systems" *J. Mater. Sci.* (1980), 15, 2039-2045.
- [92] Carl-Zeiss Stiftung Patent B. R. D. 1.519.701, (1978).

- [93] S. P. Zhdanov, "The Structure of Glass from the Results of Studies of the Structure of Porous Glasses and Films", in: *Stroenie Stekla, Proc. II All-Union Conf. on Glass Structure*, Leningrad, 1953, (Akad. Nauk SSSR Otd. Moscow, Leningrad) p 162.
- [94] D.P. Dobychin, "On the state of silica in a microporous glass, in: *Stroenie Stekla, Proc. II All-Union Conf. on Glass Structure*, Leningrad, 1953, (Akad. Nauk SSSR Otd. Moscow, Leningrad) p. 176.
- [95] O. S. Molchanova, 1955, "Properties of glasses in the ternary system: sodium oxide- boric oxide-silica", in: *Stroenie Stekla, Proc. II All-Union Conf. on Glass Structure*, Leningrad, 1953, (Akad. Nauk SSSR Otd. Moscow, Leningrad) p. 141.
- [96] P. W. McMillan, C. E. Mathews, "Microporous glasses for reverse osmosis", *J. Mater. Sci.*, (1976), 11, 1187-1199.
- [97] J. J. Hammel, T. Allersma, Patent US 3.972.720. (1976).
- [98] J. H. Simmons, R. H. Mohr, D. C. Tran, P. B. Macedo, T. A. Litovitz, "Optical properties of waveguides made by a porous glass process" *Appl. Opt.* (1979), 18, 2732-2733.
- [99] C. J. Simmons "Ion-Exchange Method for Fabricating High-Silica Glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* (1981), 64, 200-205.
- [100] P. B. Macedo, M. Samantha, J. Simmons, Patent US 4.183.620, (1980)
- [101] P. B. Macedo, M. Samantha, J. Simmons, Patent US 4.188.198, (1980)
- [102] T. H. Elmer "Evaluation of Porous Glass as Desalination Membrane", *Am. Ceram. Soc. Bull.* (1978) 57, 1051-1054.
- [103] M. J. Minot, U. Ortabasi, Patent. US. 4.086.074, (1978).
- [104] K. Botvinkin, N. L. Minorova, G. L. Shpilevskaya, *The Structure of Glass*, Vol. 8, Ed. Consultants Bureau, (1973), 122-125.
- [105] M. E. Drexhage, P. K. Gupta, "Strengthening of glasses by partial leaching" *J. Am. Ceram. Soc.* (1980), 63, 72-77.
- [106] O. V. Mazurin, T. S. Tskehomskaia, N. Anfimova, "Double plate method for determining the stresses arising during the leaching of a specimen of liquid-liquid separated glass," *Flz. Khim. Stekla*, (1977), 3, 187-90.
- [107] Y Oka, J. M. Wahl, M. Tomozawa "Effect of surface energy on the mechanical strength of a high-silica glass" *J. Am. Ceram. Soc.* " (1981), 64, 456-460.
- [108] S. Ito, M. Tomozawa "Crack blunting of high-silica glass" *J. Am. Ceram. Soc.* (1982), 65, 368-371.
- [109] T. Takamori, M. Tomozawa, "Swelling of microporous high-silica glasses" *J. Am. Ceram. Soc.* (1982), 65, 127-128.
- [110] M. E. Drexhage, P. K. Gupta, "Stresses arising during the leaching of a two-phase glass" *J. Am. Ceram. Soc.* (1980), 63, 196-201.
- [111] D. Enke, F. Janowski, W. Schwiege, "Porous glasses in the 21st century. A short review" *Micropor. Mesopor. Mater.* (2003), 60, 19-30.
- [112] S. P. Zhdanov. "Porous Glasses and porous crystals", *Problemy Khimii Silikatov* Ed. Nauka, Leningrad, (1974).
- [113] E. A. Porai-Koshits, D. I. Levin, S. P. Zhdanov, Structure of sodium borosilicate glasses in its relation to the phenomenon of opalescence communication 2. Investigation of the structure of porous glasses *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk*, (1955), 4, 177-186.
- [114] E. A. Porai-Koshits, D. I. Levin, S. P. Zhdanov "Structure of sodium borosilicate glasses in its relation to the phenomenon of opalescence Communication 3. Comparison of the results of

investigations on sodium borosilicate glasses and on porous products obtained from them by leaching" glasses *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk*, (1955), 4, 353-358.

[115] N.S. Andreev, E. A. Porai-Koshits, Y. G. Sokolov, "Structure of sodium borosilicate glasses in relation to the phenomenon of opalescence" *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk*, (1960), 9, 603-609.

[116] D. Enke, F. Janowski, W. Gille, W. Schwieger, "Structure and texture analysis of colloidal silica in porous glasses". *Colloids Surf. A* (2001), 131, 187-188.

[117] W. Gille, D. Enke, F. Janowski, "Order distance estimation in porous glasses via transformed correlation function of small-angle scattering." *J. Porous Mater.* (2001), 8, 111-117.

[118] W. Gille, D. Enke, F. Janowski, "Stereological macropore analysis of a controlled pore glass by use of small-angle scattering." *J. Porous Mater.* (2001), 8, 179-191.

[119] D. Enke, K. Otto, F. Janowski, W. Heyer, W. Schwieger, W. Gille "Two-phase porous silica: mesopores inside controlled pore glasses." *J. Mat. Sci.*, 36 (2001), 36, 2349-2357.

[120] S. P. Zhdanov "Genesis of sponge structures in porous glasses and possibilities to control their parameters", in: *Adsorbtsiya i Poristost. Proc. IV All-Union conf. on theory of adsorption*, Moscow, 1976 (Nauka, Moscow) pag. 121.

[121] W. Gille, D. Enke, F. Janowski, T. Hahn. "About the Realistic Porosity of Porous Glasses." *J. Porous Mater* (2003), 10, 179-187.

[122] H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda, T. Einishi, "Precipitation of colloidal silica and pore size distribution in high silica porous glass" *J. Non-Cryst. Solids* (1984), 65, 301-309.

[123] Z. Zhou, M. Wang, J. Han, F. Xu, X. Zhao "Effect of heat treatment on 7Na<sub>2</sub>O-23B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-70SiO<sub>2</sub> glass" *Ceramics International* (2011), 37, 1769-1773

[124] T. Yazawa, K. Kuraoka, W. Du "Effect of cooling rate on pore distribution in quenched sodium borosilicate glasses" *J. Phys. Chem. B*, (1999), 103, 9841-9845.

[125] V. A. Kreisberg, V. P. Rakcheev, and T. V. Antropova "Influence of the acid concentration on the morphology of micropores and mesopores in porous glasses" *Glass Phys. Chem.*, (2006), 32, 615-622.

[126] G. Toquer, C. Delchet, M. Nemec, A. Grandjean, "Effect of leaching concentration and time on the morphology of pores in porous glasses" *J. Non-Cryst. Solids* (2011), 357, 1552-1557

[127] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley (1985). "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene". *Nature*, (1985), 318, 162-163.

[128] F. S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature*, (1991), 354, 56-68.

[129] A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene" *Nature Materials*, (2007), 6, 183-191.

[130] M. Endo. "Grow carbon fibres in the vapour phase" *Chemtech*, (1988), 18, 568-576.

[131] Sie Chin Tjong "Carbon nanotubes reinforced composites metal and ceramic matrices" Ed. Wiley-VCH (2009).

[132] T. Yamabe. "Recent development of carbon nanotubes". *Synth. Met.* (1995), 70, 1511-1518.

[133] N. M. Rodríguez, A. Chambers, R. T. K. Baker. "Catalytic engineering of carbon nanostructures". *Langmuir* (1995), 11, 3862-3866.

- [134] I. Martin-Gullon, J. Vera, J. A. Conesa, J.L. González, C. Merino “Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor” *Carbon* (2006), 44, 1572–1580.
- [135] N. M. Rodríguez “A review of catalytically grown carbon nanofibers”. *J Mater. Res.*, (1993), 8, 3233–3250.
- [136] R. T. K. Baker. “Catalytic growth of carbon filaments”. *Carbon*, (1989), 27, 315–323.
- [137] G. G. Tibbets, “Vapor-grown fibers: status and prospects”. *Carbon*, (1989), 27, 745–747.
- [138] E. Thostenson, Z. Ren, T. Chou, “Advances in science and technology of carbon nanotubes and their applications: a review” *.Comp. Sci. Tech.*, (2001), 61, 1899–1912.
- [139] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, “Physics of carbon nanotubes”. *Carbon*, (1995), 33, 883–891.
- [140] T. W. Ebbesen, “Carbon nanotubes”. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, (1994), 24, 235–264.
- [141] S. J. Lee, H. K. Baik, J.E. Yoo, J.H. Han, “Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique”, *Diam. Rel. Mater.* (2002), 11, 914–917.
- [142] S.H. Jung, M.R. Kim, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh, C.K. Park, “High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen”. *Appl. Phys. A*, (2003), 76, 285–286.
- [143] S. Iijima, T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”. *Nature*, (1993), 363, 603–605.
- [144] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers, “Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single atomic-layer walls”. *Nature*, (1993), 363, 605–607.
- [145] P.M. Ajayan, J.M. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, C. Colliex, J. M. Planeix, “Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis”. *Chem. Phys. Lett.*, (1993), 215, 509–517.
- [146] C. Journet, P. Bernier, “Production of carbon nanotubes”. *Appl. Phys. A*, (1998), 67, 1–9.
- [147] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, T. Matsumoto, “Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge method”. *J. Appl. Phys.*, (1996), 80, 3062–3067.
- [148] X. Zhao, M. Ohkohchi, S. Inoue, T. Suzuki, T. Kadoya, Y. Ando, “Large-scale purification of single-wall nanotubes prepared electric arc discharge”. *Diam. Rel. Mater.* (2006), 15, 1098–1102.
- [149] S. Farhat, M.L. de La Chapelle, A. Loiseau, C. D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, “Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixtures gases”. *J. Chem. Phys.*, (2001), 115, 6752–6759.
- [150] J. M. Lambert, P.M. Ajayan, P. Bernier, J.M. Planeix, V. Brontons, B. Coq, J. Castaing, “Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes”. *Chem. Phys. Lett.*, (1994), 226, 364–371.
- [151] T. Guo, P. Nikolev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization”. *Chem. Phys. Lett.* (1995), 243, 49–54.
- [152] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolev, R.E. Smalley, “Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process”. *Appl. Phys. A*, (2001), 72, 573–580.
- [153] S. Bandow, S. Asaka, “Effect of growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.* (1998), 80, 3779–3782.

## Bibliografia.

- [154] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima, "Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalysts on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:YAG laser ablation". *J. Phys. Chem. B*, (1999), 103, 6224–6229.
- [155] A. C. Dillon, P. A. Parilla, J. L. Alleman, J. D. Perkins, M. J. Heben, "Controlling single-wall nanotube diameters with variation in laser pulse power". *Chem. Phys. Lett.* (2000), 316, 13–18.
- [156] N. Braidy, M. A. El Khakani, G. A. Botton. "Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization". *Chem. Phys. Lett.* (2002), 354, 88–92.
- [157] M. Kusaba, Y. Tsunawaki, "Production of single-wall carbon nanotubes by a XeCl excimer laser ablation". *Thin Solid Films* (2006), 506–507, 255–258.
- [158] M. Kusaba, Y. Tsunawaki, "Raman spectroscopy of SWNTs produced by a XeCl excimer laser ablation at high temperatures". *Appl. Surf. Sci.*, (2007), 253, 6330–6333.
- [159] F. M. Ohring, "Materials Science of Thin Film: Deposition and Structure", Ed. Academic Press, San Diego, USA. (2002).
- [160] Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee., B. S. Lee, G.S. Park, W. B. Choi, N. S. Lee, J. M. Kim, "Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition". *Appl. Phys. Lett.* (2000), 76, 2367–2369.
- [161] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson, B. Kleinsorge, "Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition". *Appl. Phys. Lett.* (2003), 83, 135–137.
- [162] T. M. Minea, A. Granier, M. Touzeau, "Room temperature synthesis of carbon nano fibers containing nitrogen by plasma-enhanced chemical vapor deposition". *Appl. Phys. Lett.* (2004), 85, 1244–1246.
- [163] T. Ikuno, S. I. Honda, K. Kamada, K. Qura, M. Katayama, "Effect of oxygen addition to methane on growth of vertically oriented carbon nanotubes by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.*, (2005), 97, 104329(1)–104329(4).
- [164] G. Eres, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, H. Cui, "In situ control of the catalyst efficiency in chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on predeposited metal catalyst film". *Appl. Phys. Lett.*, (2004), 84, 1759–1761.
- [165] M. S. Bell, R.G. Lacerda, K. B. Teo, N.L. Rupesinghe, G.A. Amaratunga, W.I. Molne, M. Chhowalla, "Plasma composition during plasma-enhanced chemical vapor deposition of carbon nanotubes". *Appl. Phys. Lett.*, (2004), 85, 1137–1139.
- [166] C. M. Hsu, C. H. Lin, H.J. Lai, C. T. Kuo, "Root growth of multi-wall carbon nanotubes by MPCVD". *Thin Solid Films*, (2005), 471, 140–144.
- [167] I. Jang, H. S. Uh, H. J. Cho, W. Lee, J. P. Hong, N. Lee, "Characteristics of carbon nanotubes grown by mesh-inserted plasma-enhanced chemical vapor deposition". *Carbon*, (2007), 45, 3015–3021.
- [168] X. Wang, Z. Hu, Q. Wu, X. Chen, Y. Chen, "Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition". *Thin Solid Films*, (2001), 390, 130–113.
- [169] C. Duty, D. Jean, W.J. Lackey, "Laser chemical vapor deposition: materials, modeling, and process control". *Int. Mater. Rev.*, (2001), 46, 271–287.
- [170] F. Rohmund, R. Morjan, G. Ledoux, F. Huisken, R. Alexandrescu, "Carbon nanotube films grown by laser-assisted chemical vapor deposition" *J. Vac. Sci. Technol. B*, (2002), 20, 802–811.

- [171] S. N. Bondi, W. J. Lackey, R. W. Johnson, X. Wang, Z. L. Wang, "Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization". *Carbon*, (2006), 44, 1393–1403.
- [172] Y. Wu, P. Yang, "Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth". *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), 123, 3165–3166.
- [173] F M. Ohring, "Materials science of thin film: Deposition and structure", Ed. Academic Press, San Diego, USA, (2002)
- [174] S. N. Zaretskiy, Y. K. Hong, H. H. Dong, J. H. Yoon, J. Cheon, J. Y. Koo, "Growth of carbon nanotubes from Co nanoparticles and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> by thermal chemical vapor deposition". *Chem. Phys. Lett.* (2003), 372, 300–305.
- [175] C. J. Lee, S. C. Lyu, Y. R. Cho, J. H. Lee, K. I. Cho, Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.*, (2001) 341, 245–249.
- [176] A. Gruneis, C. Kramberger, D. Grimm, T. Gemming, M. H. Rummeli, A. Barreiro, P. Ayala, T. Pichler, C. Schaman, H. Kuzmany, J. Schumann, B. Buchner, (2006) "Eutectic limit for the growth of carbon nanotubes from a thin iron film by chemical vapor deposition of cyclohexane". (2006), *Chem. Phys. Lett.*, 425, 301–305.
- [177] K. Kwok, W. K. Chiu, "Growth of carbon nanotubes by open-air laser-induced chemical vapor deposition". *Carbon*, (2005), 43, 437–446.
- [178] R. S. Wagner, W.C. Ellis "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth". *Appl. Phys. Lett.*, (1964), 4, 89–90.
- [179] G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, D. J. Kim, "Carbon nanotubes synthesized by Ni-assisted atmospheric pressure thermal chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.* (2002), 91, 3847–3854.
- [180] J. I. Sohn, C. J. Choi, S. Lee, T. Y. Seong, "Effects of Fe film thickness and pretreatments on the growth behaviors of carbon nanotubes on Fe-doped (001) Si substrates". *Jpn. J. Appl. Phys.* (2002), 41, 4731–4736.
- [181] P. T. Harris. "Carbon nanotube science, synthesis, properties and applications", Ed. Cambridge University Press, (2009).
- [182] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, S. Jin. (2000). "Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition." *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2767–2769.
- [183] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G. A. Amaratunga, J. Robertson, "Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition". *J. Appl. Phys.* (2002), 92, 3299–3303.
- [184] M. Chhowalla, C. Ducati, N. L. Rupasinghe, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga. "Field emission from short and stubby vertically aligned carbon nanotubes." *Appl. Phys. Lett.*, (2001), 79, 2079–2081.
- [185] H. Li, N. Zhao, C. He, C. Shi, X. Du, J. Li, Q. Cui, "Fabrication of short and straight carbon nanotubes by chemical vapor deposition". *Mater. Sci. Eng. A*, (2008), 476, 230–233.
- [186] H. Li, C. Shi, X. Du, C. He, J. Li, N. Zhao, "The influences of synthesis temperature and Ni catalyst on the growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition". *Mater. Lett.*, (2008), 62, 1472–1475.
- [187] G. G. Tibbetts, "Why are carbon filaments tubular?.", *J. Cryst. Growth*, (1984), 66, 632–638.



- [188] A. Moisala, A. G. Nasibulin, and E. I. Kauppinen. "The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes. A review." *J. Phys.: Condens. Matter* (2003). 15, S3011-S3035.
- [189] N. R. Franklin, H. Dai. "Enhanced CVD approach to extensive nanotube networks with directionality." *Adv. Mater.* (2000), 12, 890-894.
- [190] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley.. "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles." *Chem.Phys. Lett.* (1998), 296, 195-202.
- [191] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan "Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands" *Science*, (2002), 296, 884-886.
- [192] H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, and M. S. Dresselhaus. "Large-Scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons." *Appl. Phys. Lett.* (1998), 72, 3282-3284.
- [193] D. Takagi , Y. Homma , H. Hibino ,S. Suzuki , Y. Kobayashi. "Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles". *Nano Lett.*, (2006), 6, 2642–2645.
- [194] W. Zhou, Z. Han, J. Wang, Y. Zhang, Z. Jin, X. Sun, Y. Zhang, C. Yan, Y. Li "Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates" *Nano Lett.*, (2006), 6, 2987–2990.
- [195] S. Bhaviripudi, E. Mile, S. A. Steiner, A. T. Zare, M. S. Dresselhaus, A. M. Belcher, J. Kong. "CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes from gold nanoparticle catalysts" *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, 1516-1517.
- [196] Y. Li, J. Liu, Y. Wang, Z. L. Wang "Preparation of monodispersed Fe–Mo nanoparticles as the catalyst for cvd synthesis of carbon nanotubes". *Chem. Mater.*, (2001), 13, 1008–1014.
- [197] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai "Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes" *J. Phys. Chem. B*, (2001), 105, 11424–11431.
- [198] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber "Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes" , *J. Phys. Chem. B*, (2002), 106, 2429-2433.
- [199] J. F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, J. B. Nagy, G. Van Tendeloo "Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons" *Chem. Commun.*, (1999), 1343-1344.
- [200] A. Hiroki, S. Ohshima, K. Uchida, M. Yumura "Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles" " *J. Phys. Chem. B*, (2001), 105, 10453-10456.
- [201] P. Piedigrosso, Z. Konya, J. Colomer, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, "Production of differently shaped multi-wall carbon nanotubes using various cobalt supported catalysts". *Phys.Chem. Chem. Phys.*, (2000), 2, 163-170.
- [202] I. Willems, Z. Konya, J. Colomer, G. Van Tendeloo, N., Nagaraju, A. Fonseca, J. B. Nagy (2000). "Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons". *Chem. Phys. Lett.*, (2000), 317, 71-76.
- [203] J. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, J. B. Nagy, "Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method". *Chem. Phys. Lett.*, (2000), 317, 83-89.

- [204]. V. Shlyakhova, N. F. Yudanov, Y. V. Shubin, L. I. Yudanova, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, "Catalytic synthesis of carbon nanotubes using Ni- and Co-doped calcium tartrates". *Carbon*, (2009), 47, 1701-1707.
- [205] R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, V. E. Curtis, "Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth", *Carbon*, (2001), 39, 2277-2289.
- [206] L. Ji, S. Tang, P. Chen, H. C. Zeng, J. Lin and K. L. Tan "Effect of nanostructured supports on catalytic methane decomposition" *Pure Appl. Chem.*, (2000), 72, 327-331.
- [207] H. Kathyayini, I. Willems, A. Fonseca, J.B. Nagy, N. Nagaraju, "Catalytic materials based on aluminium hydroxide, for the large scale production of bundles of multi-walled (MWNT) carbon nanotubes", *Catal. Comm.* (2006), 7, 140-147.
- [208] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bemaerts, A. Fudala, A.A. Lucas, "Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support", *Zeolites*, (1996), 17, 416-423.
- [209] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, J. B. Nagy, "Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts" *Appl. Phys. A*, (1998), 67, 11-22.
- [210] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C. N. R. Rao, "Investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced  $Mg_{1-x}M_xAl_2O_4$  spinel catalysts". *J. Mater. Res.*, (1999), 14, 2567-2576.
- [211] V. Ivanov, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts, X.B. Zhang, "Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters", *Carbon*, (1995), 33, 1727-1738.
- [212] M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, G. G. Kuvshinov, L. M. Plyasova "New nickel catalysts for the formation of filamentous carbon in the reaction of methane decomposition" *J Catal.* (1999), 187, 77-84.
- [213] S. Takenaka, S. Kobayashi, H. Ogihara, K. Otsuka "Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber" *J Catal.* (2003), 217, 79-87.
- [214] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, C. N. Rao, "Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene-hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ". *Chem. Phys. Lett.*, (1999), 307, 158-162.
- [215] J.W. Jang, K.W. Lee, I.H., E.M. Oh, Lee, I.M. Kim, C.E. Lee, C. J. Lee, "Magnetic Fe catalyst particles in vapor phase grown multiwalled carbon nanotubes". *Solid State Commun*, (2008), 145, 561-564.
- [216] F. Rohmund, L. K. Falk, E. E. Campbell, "A simple method for the production of large arrays of aligned carbon nanotubes". *Chem. Phys. Lett.*, (2000), 328, 369-373.
- [217] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, J. Chen, "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial production". *Chem. Phys. Lett.*, (1999), 303, 467-474.
- [218] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R.E. Smalley "Gas-phase catalytic growth of single-walled nanotubes from carbon monoxide". *Chem. Phys. Lett.*, (1999), 313, 91-97.
- [219] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, "Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response". *Phys. Rev. Lett.* (1996), 76, 2511-2514.
- [220] B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, J. Bernholc, "High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes". *Comp. Mater. Sci.*, (1997), 8, 341-348.



## Bibliografia.

- [221] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes". *J. Chem. Phys.* (1996), 104, 2089–2092.
- [222] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, "Elastic properties of C and  $B_xC_yN_z$  composite nanotubes". *Phys. Rev. Lett.* (1998), 80, 4502–4505.
- [223] J. P. Lu, "Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes". *Phys. Rev. Lett.* (1997), 79, 1297–1300.
- [224] T. Natsuki, K. Tantrakarn, M. Endo, "Prediction of elastic properties for single-walled carbon nanotubes". *Carbon*, (2004), 45, 39–45.
- [225] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr., S. Wasburn, R. Superfine, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain". *Nature*, (1997), 389, 582–584.
- [226] M. M. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, "Exceptionally high Young modulus observed for individual carbon nanotubes". *Nature*, (1996), 381, 678–680.
- [227] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, "Young's modulus of single-walled nanotubes". *Phys. Rev. B*, (1998), 58, 14013–14019.
- [228] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. Lieber, "Nanobeam mechanics: elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes". *Science*, (1997) 277, 1971–1975.
- [229] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, T. F. Kelly, S. Ruoff "Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load". *Science*, (2000), 287, 637–541.
- [230] M. F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, S. Ruoff. "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties". *Phys. Rev. Lett.* (2000), 84, 5552–5555.
- [231] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie, "Direct mechanical measurement of the tensile strength and, elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes". *Mater. Sci. Eng. A* (2002), 334, 173–178.
- [232] J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J.M. Bonard, A. D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham, L. Forro, "Elastic modulus of ordered and disordered multi-walled carbon nanotubes". *Adv. Mater.*, (1999), 11, 161–165.
- [233] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun "Mechanical and physical properties on carbon nanotube". *J. Phys. Chem. Solids*, (2000), 61, 1153–1158.
- [234] R. L. Jacobsen, T. M. Tritt, J. R. Guth, A. C. Ehrich, D. J. Gillespie, "Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber", *Carbon*, (1995), 33, 1217–1221.
- [235] M. Ishioka, T. Okada, and K. Matsubara, "Mechanical properties of vapor-grown carbon fibers prepared from benzene in Linz-Donawitz converter gas by floating catalyst method". *J. Mater. Res.*, (1992), 7, 3019–3022.
- [236] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau. "Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits". *Appl. Phys. Lett.* (2008), 92, 151911–151913.
- [237] J. C. Bokros, "Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon", in *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. Marcel Dekker, New York, USA, (1969).
- [238] R. A. Buerschaper, "Thermal and electrical conductivity of graphite and carbon at low temperatures". *J. Appl. Phys.* (1944), 15, 452–454.
- [239] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek, "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes". *Phys. Rev. Lett.*, (2000), 84, 4613–4616.
- [240] Y. Xiao, X. H. Yan, J. X. Cao, J. W. Ding, "Three-phonon Umklapp process in zigzag single-walled carbon nanotubes". *J. Phys.: Condens. Matter*, (2003), 15, L341–L347.

- [241] J. X. Cao, X. H. Yan, Y. Xiao, J. W. Ding, (2004) "Thermalconductivity of zigzag single-walled carbon, nanotubes: Role of the umklapp process". *Phys. Rev. B*, 69, 0734071–0734074.
- [242] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes". *Phys. Rev. Lett.*, (2001), 87, 2155021–2155024.
- [243] W. Yi, L. Lu, D. L. Zhang, Z. W. Pan, S. S. Xie, (1999) "Linear specific heat of carbon nanotubes". *Phys. Rev. B*, (1999), 59, R9015–R9018.
- [244] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, (1999) "Thermal conductivity of single-walled nanotubes". *Phys. Rev. B*, 59, R2514–R2516.
- [245] H. L. Zhang, J. F. Li, K. F. Yao, L.D. Chen, "Spark plasma sintering and thermal conductivity of carbon nanotube bulk materials". *J. Appl. Phys*, (2005), 97, 1143101–1143106.
- [246] C. Qin, X. Shi, S. Q. Bai, L. D. Chen. L. J. Wang, "High temperature electrical and thermal properties of the bulk carbon nanotube prepared by SPS". *Mater. Sci. Eng. A*, (2006), 420, 208-211.
- [247] K. S. Krishnan, N. Ganguli, "Large anisotropy of the electrical conductivity of graphite". (1939), *Nature*, 144, 667-667.
- [248] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, J. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes". *Nature*, (1996), 382, 54–56.
- [249] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H., Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E., Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes". *Science*, (1996), 273, 483–487.
- [250] J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas, R.E. Smalley, "Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon, nanotubes". *Phys. Rev. B*, (1997), 55, R4921–R4924.
- [251] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, "Carbon nanotube quantum resistors". *Science*, (1998), 280, 1744–1746.
- [252] B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes". *Appl. Phys. Lett.*, (2001), 79, 1172–1174.
- [253] S. Stehlik, J. Orava, T. Kohoutek, T. Wagner, M. Frumar, V. Zima, T. Hara, Y. Matsui, K. Ueda, M. Pumera, "Carbon nanotube-chalcogenide glass composite" *J. Solid State Chem.* (2010), 183, 144–149
- [254] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo "Fabrication and mechanical properties of SiO<sub>2</sub> matrix composites reinforced by carbon nanotube" *Mater. Sci. Eng. A* (2003), 357, 392-396.
- [255] M. A. Mazo, C. Palencia, A. Nistal, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. "Microstructure of low temperature processed CNFs/glass nanocomposites" *J. Mater. Sci.* (2012) 47, 5169–5180.
- [256] A. R. Boccaccini, B. J. C. T. G. Brusatin, P. Colombo "Mechanical and electrical properties of hot-pressed borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes" *J. Mater. Sci.* (2007), 42, 2030–2036.
- [257] A. R. Boccaccini, D. R. Acevedo, G. Brusatin, P. Colombo, "Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes" *J. Eur. Ceram. Soc.* (2005), 25, 1515–1523.
- [258] S. Guo, R. Sivakumar, Y. Kagawa "Multiwall carbon nanotube-SiO<sub>2</sub> Nanocomposites: sintering, elastic properties, and fracture toughness." *Adv. Eng. Mater.*, (2007), 9, 84-87
- [259] S. Guo, R. Sivakumar, Y. Kagawa "Electrical properties of silica-based nanocomposites with multiwall carbon nanotubes" *J. Am. Ceram. Soc.*, (2007) 90, 1667–1670.

## Bibliografía.

- [260] R. Sivakumar, S. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa, "Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites," *Scripta Mater.*, 57 (2007), 265-268. [260]
- [261] J. DiMaio, S. Rhyne, Z. Yang, K. Fu, R. Czerw, J. Xu, S. Webster, Y.-P. Sun, D.L. Carroll, J. Ballato "Transparent silica glasses containing single walled carbon nanotubes" *Inf. Sci.* (2003), 149, 69–73.
- [262] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo "Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO<sub>2</sub> matrix composites." *Ceram. Int.* (2004), 30, 63–67.
- [263] M. J. De Andrade, M. D. Lima, C. P. Bergmann, G. de O. Ramming, N. M. Balzaretti, T. M. H. Costa, M. R. Gallas "Carbon nanotube/silica composites obtained by sol-gel and high-pressure techniques" *Nanotechnology*. (2008) 19 265607 (1-7).
- [264] Y. Zhang, Y. Shen, D. Han, Z. Wang, J. Song, L. Niu "Reinforcement of silica with single-walled carbon nanotubes through covalent functionalization". *J. Mater. Chem.*, (2006), 16, 4592–4597.
- [265] L. Berguiga, J. Bellessa, F. Vocanson, E. Bernstein, J.C. Plenet "Carbon nanotube silica glass composites in thin films by the sol-gel technique". *Opt.Mater.* (2006), 28, 167–171.
- [266] B. T. T. Chu, G. Tobias, C. G. Salzmman, B. Ballesteros, N. Grobert, R. I. Todd, M. L. H. Green. "Fabrication of carbon-nanotube-reinforced glass-ceramic nanocomposites by ultrasonic in situ sol-gel processing" *J. Mater. Chem.*, (2008), 18, 5344–5349.
- [267] A. Mukhopadhyay, B. T. T. Chu, M. L. H. Green, R. I. Todd. "Understanding the mechanical reinforcement of uniformly dispersed multiwalled carbon nanotubes in aluminoborosilicate glass ceramic" *Acta Mater.* (2010), 58, 2685–2697.
- [268] B. J. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, A. R. Boccaccini "Sol-gel route to carbon nanotube borosilicate glass composites" *Composites: Part A* (2009), 40, 837–845.
- [269] A. R. Boccaccini, J. Choa, T. Subhani, C. Kayab, F. Kayac. "Review. Electrophoretic deposition of carbon nanotube-ceramic nanocomposites" *J. Eur. Ceram. Soc.* (2010), 30, 1115–1129.
- [270] M. J. De Andrade, A. Weibel, C. Laurent, S. Roth, C. P. Bergmann, C. Estournès, A. Peigney, "Electrical conductive double-walled carbon nanotubes - Silica glass nanocomposites prepared by the sol-gel process and spark plasma sintering" *Scripta Mater.* (2009), 61, 988–991.
- [271] A. Mukhopadhyay, G. Otieno, B. T. T. Chu, A. Wallwork, M. L. H. Greenband, R. I. Todd *Scripta Materialia* 65 (2011) 408–411.
- [272] G. Otieno, A. A. Koos, F. Dillon, A. Wallwork, N. Grobert, R. I. Todd "Processing and properties of aligned multi-walled carbon nanotube/aluminoborosilicate glass composites made by sol-gel processing" *Carbon*, (2010), 48, 2212–2217.
- [273] C. Xiang, Y. Pan, X. Liu, X. Sun, X. Shi, J. Guo "Microwave attenuation of multiwalled carbon nanotube-fused silica composites" *Appl. Phys. Lett.* (2005), 87, 123103.
- [274] C. Xiang, Y. Pan, J. Guo "Electromagnetic interference shielding effectiveness of multiwalled carbon nanotube reinforced fused silica composites" *Ceram. Int* (2007), 33, 1293–1297.
- [275] J. M. Navarro "El vidrio" Ed. CSIC Press. (2003).
- [276] E. W. Washburn, "Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 7 115-116 (1921).
- [277] M. Faraldos. C. Goberna, "Técnicas de Análisis y caracterización de materiales," Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2002)..

- [278] C. Alié, R. Pirard, J. Pirard, "Mercury porosimetry: applicability of the buckling–intrusion mechanism to low-density xerogels", *J. Non-Crystal. Sol.*, (2001), 292, 138-149.
- [279] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger. "Recommendations for the characterization of porous solids" *Pure Appl. Chem.*, (1994), 66, 1739–1758.
- [280] J. Gregg, K. S. W. Sing "Adsorption, surface area, and porosity", ed. Academic Press. (1982).
- [281] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers" *J. Am. Chem. Soc.*, (1938), 60, 309.
- [282] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms" *J. Am. Chem. Soc.*, (1951), 73, 373–380.
- [283] W.D. Harkins, G. Jura, "Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid". *J Am. Chem. Soc.* (1944), 66, 1366-73.
- [284] P. Hudec, A. Smiešková, Z Židek, P. Schneider, O. Šolcová "Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method-state-of-the-art". *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2002), 142, 1587-94.
- [285] A. G. Evans and E. A. Charles, "Fracture toughness determinations by indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, (1976), 59, 371-72.
- [286] D. B. Marshall, T. Noma, A. G. Evans "A simple method for determining Elastic-Modulus-to-Hardness ratios using Knoop indentation measurements". *J. Am. Ceram. Soc.*, (1982), 65, C-176-177.
- [287] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements". *J. Am. Ceram. Soc.* (1981), 64, 533-538.
- [288] W. C. Oliver, O. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments" *J. Mater. Res.*, (1992), 7, 1564-1583.
- [289] A. Makishima, T. Sakaino, IX Congreso Internacional del Vidrio, Versalles (1971) pp. 373-389.
- [290] G. P., Roskova, "Influence of heat treatment conditions on the structure and properties of phase-separated sodium silicate glasses, avtorefetat kandidat". Diss. (Inst. Khimii Silikatov, Leningrad) (1975).
- [291] P. Inocenzi, "Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview" *J. Non-Cryst. Solids* (2003), 316, 309-319.
- [292] A. Fidalgo, L. M Ilharco. "The defect structure of sol–gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR" *J. Non-Cryst. Solids* (2001), 283, 144-154.
- [293] M. A. Rodriguez, Tesis, "Contribución al estudio de las reacciones de vidrios silicobóricos con disoluciones acuosas ácidas". Universidad Complutense de Madrid (1985).
- [294] A. Tamayo, S. Perez Villar, F. Rubio, M. A. Rodriguez, J. Rubio J. L. Oteo "Caracterización estructural de vidrios del sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  mediante espectroscopías IR y Raman". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* (2009), 48, 237-243.

- [295] P. Muralidharan, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana. "Sol-gel synthesis, structural and ion transport studies of lithium borosilicate glasses" *Solid State Ion.* (2004), 166, 27–38.
- [296] E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, H. Jain, C. H. Hsieh, "Vibrational study of the role of trivalent ions in sodium trisilicate glass" *J. Non-Cryst. Solids.* (1994), 171, 31-45.
- [297] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, M. A. Karakassides, G.D.Chryssikos. "Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses" *J. Non-Cryst. Solids* (1990), 126, 52-67.
- [298] E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, "Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses: 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure", *J. Phys. Chem.*, (1987), 91, 1073-1079.
- [299] K. El-Egili "Infrared studies of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses" *Phy. B* (2003), 325, 340-348.
- [300] Y. Tang, Z. Jiang, X. Song. "NMR, IR and Raman spectra study of the structure of borate and borosilicate glasses" *J. Non-Cryst. Solids* (1989), 112, 131-135
- [301] K. Annapurna, D. Maumita, P. Kundua, R. N. Dwivedia, S. Buddhuduv "Spectral properties of  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses" *J. Molec. Struct.* (2005), 741, 53–60.
- [302] F. L. Galeener, G. Lucovsky "Longitudinal optical vibrations in glasses:  $\text{GeO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ ," *Phys. Rev. Lett.* (1976), 37, 1474-1478.
- [303] R. M. Almeida, C. G. Pantano, "Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy" *J. Appl. Phys.* (1990), 68, 4225-4232.
- [304] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses* "Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system". (1962), 3, 101-110.
- [305] J. Krogh-Moe, "Interpretation of the infrared spectra of boron oxide and alkali borate glasses" *Phys. Chem. Glasses* (1965), 6, 46-54.
- [306] J. Krogh-Moe, "The structure of vitreous and liquid boron oxide" *J. Non-Cryst. Solids* (1969), 1, 269-284.
- [307] W. L. Konijnendijk, J. M. Stevels. "The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering". *J. Non-Cryst. Solids* (1976), 20, 193-224;
- [308] A. Fidalgo, L. M. Ilharco "Chemical tailoring of porous silica xerogels: local structure by vibrational spectroscopy" *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 392-398
- [309] A. Fidalgo, L. M. Ilharco. "Correlation between physical properties and structure of silica xerogels". *J. Non-Cryst. Solids* 347 (2004) 128-137.
- [320] A. Fidalgo, L. M. Ilharco. "Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts". *Chem. Mater.* 2005, 17, 6686-6694.
- [311] A. Fidalgo, L. M. Ilharco. "The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels". *Micropor. Mesopor. Mater.* 84 (2005) 229-235.
- [312] W. L. Konijnendijk and J.M. Stevels, "Raman scattering measurements of silicate glasses and compounds" *J. Non-Cryst. Solids* (1976), 21, 447-453
- [313] W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels, "The structure of borate glasses studied by Raman scattering" *J. Non-Cryst. Solids* (1975), 18, 307-331.
- [314] T. Furukawa, W. B. White. "Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure" *J. Mater. Sci.* (1981), 16, 2689-2700.
- [315] B. P. Dwivedi, B. N. Khanna. "Cation dependence of raman scattering in alkali borate glasses" *J. Phys. Chem. Solids* (1995), 56, 39-49.
- [316] B. Mysen, L. W. Finger, D. Virgo, F. A. Seifert. "Curve fitting of Raman spectra of silicate glasses" *Am. Miner.* (1982), 67, 686-695.



- [317] D. Manara, A. Grandjean, D. R. Neuville, "Structure of borosilicate glasses and melts: A revision of the Yun, Bray and Dell model" *J. Non-Cryst. Solids* (2009), 355, 2528–2531.
- [318] L. de Ferri, D. Bersani, Ph. Colomban, P. P. Lottici, G. Simon, G. Vezzalini. "Raman study of model glass with medieval compositions: artificial weathering and comparison with ancient samples" *J. Raman Spectrosc* (2012), 43, 1817-1823.
- [319] F. L. Galeener "Raman and ESR studies of the thermal history of amorphous  $\text{SiO}_2$ " *J. Non-Cryst. Solids* (1985), 71, 373-386.
- [320] P. Colomban, "Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics" *J. Non-Cryst. Solids*. (2003), 323, 180-187.
- [321] P. Colomban, A. Tournie, L. B. Gurlet. "Identification of glassy silicates used in ceramic, glass and jewellery : a tentative differentiation guide" *J. Raman Spectrosc.* (2006), 37, 841–852.
- [322] P. Colomban. "On-site Raman identification and dating of ancient glasses: A review of procedures and tools" *J. Culultural Heritage* (2008), 9, 55-60.
- [323] P. Colomban, A. Slodczyk, "Raman intensity: an important tool in the study of nanomaterials and nanostructures" *Act. Phys. Polon. A* (2009), 116, 7-13.
- [323] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane "Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy.: I. Quantitative evaluation of structural units" *J. Non-Cryst. Solids* (2003), 321, 137–146.
- [325] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane "Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between  $\text{BO}_4$  and  $\text{BO}_2\text{O}^-$  units at high temperature". *J. Non-Cryst. Solids* (2003), 321, 147–156.
- [326] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane. "Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass" *J. Non-Cryst. Solids* (2003), 321, 157–168.
- [327] S. Pérez-Villar, A. Tamayo, M. A. Mazo, F. Rubio, J. Rubio. "Aplicación de las espectroscopías IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a molturación" *Bol. Soc. Esp. Ceram.* (2008), 47, 89-94.
- [328] B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, "Multinuclear glass structures". *Phys. Chem. Glasses*, (1990), 31, 30-41.
- [329] M. Day, I. B. Parker, J. Bell, R. Fletcher, J. Duffie, K. S. W. Sing, D. Nicholson, "Modelling of mercury intrusion and extrusion" in *Characterization of Porous Solids III*, Eds. J. Rouquerol, F. Rodríguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Elsevier, 87, 225-234 (1994).
- [330] J. Rouquerol, G. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A. V. Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, K. Unger "Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials" *Pure Appl. Chem.*, (2012), 84, 107–136.
- [331] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity" *Pure Appl. Chem.*, (1985), 57, 603-619.
- [332] P. Pfeifer, D. J. Avnir, "Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces" *Chem. Phys.* (1983), 79, 3558–3565.
- [333] D. J. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, "Molecular fractal surfaces" *Nature*, (1984), 308, 261-263.
- [334] I. M. K. Ismail, P. Pfeifer. "Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon blacks" *Langmuir* (1994), 10, 1532-1538.

- [335] D. Avnir, M. Jaroniec, "An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials" *Langmuir* (1989), 5, 1431-1433.
- [336] Y. Yin, "Adsorption isotherm on fractally porous materials" *Langmuir* (1991), 7, 216-217.
- [337] A. V. Neimark, K. K. Unger "Method of discrimination of surface fractality" *J. Colloid Interface Sci.* (1993), 158, 412-419.
- [338] J. C. Li, D. K. Ross, "Dynamical scaling for spinodal decomposition - a small-angle neutron scattering study of porous Vycor glass with fractal properties" *J. Phys. Condens. Matter.* (1994), 6, 351-362
- [339] R. Neffati, J. Rault, "Pore size distribution in porous glass: fractal dimension obtained by calorimetry" *Eur. Phys. J. B*, (2001), 21, 205-210.
- [340] J. W. E. Coenen, *Appl. Catal.*, "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1. I. Background, aims, organization and outline", (1991), 75, 59-63.
- [341] J. W. E. Coenen, "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1. II. Chemical Aspects: Precipitation, Reduction and Chemical Analysis" *Appl. Catal.*, (1991) 75, 65-78.
- [342] J. W. E. Coenen, "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1. III. Investigations of catalyst structure" *Appl. Catal.*, (1991) 75, 193-223.
- [343] G. A. M. Hussein, A. K. H. Nohman, K. M. A. Attyia "Characterization of the decomposition course of nickel acetate tetrahydrate in air" *J. Therm. Anal.*, (1994), 42 ,1155-1165.
- [344] M. B. J. G. Freitas "Nickel hydroxide powder for  $\text{NiO}\cdot\text{OH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrodes of the alkaline batteries" *J. Power Sources* (2001), 93, 163-173.
- [345] A. S. Al-Ubaid "The activity and stability of nickel/silica catalysts in water and methane reaction" *Ind. Eng. Chem. Res.* (1988), 27, 790-795.
- [346] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar "Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine" *J. Catalysis* (2004), 221, 325-334.
- [347] Y. Matsumura, K. Kuraoka, T. Yazawa, M. Haruta "Production of carbon monoxide and hydrogen by methanol decomposition over nickel dispersed on porous glass" *Catal. Today*, (1998), 45, 191-196.
- [348] M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, S. V. Cherepanova, L. M. Plyasova, "Synthesis of ultradispersed nickel particles by reduction of high-loaded  $\text{NiO}\cdot\text{SiO}_2$  systems prepared by heterophase sol-gel method" *J. Phys. Chem. B.*, (2002), 106, 11922-11928.
- [349] A. Decarreau, M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin, M. Che "FTIR identification of the supported phases produced in the preparation of silica-supported nickel catalysts" *J. Phys. Chem.*, (1994), 98, 12008-12017.
- [350] J. R. Sohn, A. Ozaki "Structure of  $\text{NiO}\cdot\text{SiO}_2$  catalyst for ethylene dimerization as observed by infrared absorption" *J. Catal.*, (1979), 59, 303-310.
- [351] P. Burattin, M. Che, C. Louis "Characterization of the  $\text{Ni}(\text{II})$  phase formed on silica upon deposition-precipitation" *J. Phys. Chem. B* (1997), 101, 7060-7074.
- [352] F. Beguin, S. Delpeux, K. Szostack US Patent 7,094,385 (2006).
- [353] M. Steinberg "Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming" *Int J Hydrogen Energy*, (1999), 24, 771-777.
- [354] H. F. Abbas, W. M. A. Wan Daud "Hydrogen production by methane decomposition: A review". *Int J Hydrogen Energy*, (2010), 35, 1160-1190.

- [355] H. Wang, J. Gao, Z. Li, Y. Ge, K. Kan, K. Shi "One-step synthesis of hierarchical  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> flowerlike architectures and their gas sensing properties for NO<sub>x</sub> at room temperature" *CrystEngComm.*, (2012), 14, 6843–6852.
- [356] P. Zhang, X. Ma, K. Wang, Z. I. Tao, T. Liu, L. Yang "Synthesis of hierarchical structured flower-like Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO and their application in waste water treatment" *Micro & Nano Letters*, (2012), 7, 505–507.
- [357] Q. H. Yang, P. X. Hou, S. Bai, M. Z. Wang, H. M. Cheng "Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, (2001), 345, 18–24.
- [358] E. Boccaleri, A. Arrais, A. Frache, W. Gianelli, P. Fino, G. Camino Mater. "Comprehensive spectral and instrumental approaches for the easy monitoring of features and purity of different carbon nanostructures for nanocomposite applications" *Sci. Eng. B*, (2006), 131, 72–82.
- [359] R. A. DiLeo, B. J. Landi, R. P. Raffaele, "Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy" *J. Appl. Phys.*, (2007), 101, 64307-64311.
- [360] Y. Zhang, Y. H. Tang, L. W. Lin, E. L. Zhang "Microstructure transformation of carbon nanofibers during graphitization" *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, (2008), 18, 1094-1099.
- [361] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, H. Zandbergen, "Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, (1994), 221, 53-58.
- [362] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, "Raman studies of carbon nanotubes" *Chem. Phys. Lett.*, (1993), 202, 509-512.
- [363] I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, "Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco Process)" *J. Phys. Chem. B* (2001), 105, 8297-8301.
- [364] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge "Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes" *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 1157-1161.
- [360] A. C. Dillon, T.S. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, M. J. Heben "A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube" *Adv. Mater.* (1999), 11, 1354-1358.
- [365] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, P.J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization". *Appl. Phys. A*, (1998), 67, 29–37.
- [366] A. Nístal Tesis "Tratamientos superficiales de nanofibras de carbono para su incorporación en materiales compuestos avanzados". Universidad Autónoma Madrid (2012).
- [367] M. E. Itkis, D. Perea, S. Niyogi, J. Love, J. Tang, A. Yu, C. Kang, R. Jung, R. C. J. Haddon, "Optimization of the Ni–Y catalyst composition in bulk electric arc synthesis of single-walled carbon nanotubes by Use of Near-Infrared Spectroscopy." *J. Phys. Chem. B.* (2004), 108, 12770-12775.
- [368] M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R. C. Haddon. "Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes". *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127, 3439-3448.



## Bibliografía.

- [369] C. Emmenegger, J. M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, "Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism." *Carbon*, (2003), 41, 539-547.
- [370] J. G. Julian, Ph. Thesis, "Procesamiento y sinterización de materiales compuestos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /MWCNTs", Universidad Autónoma Madrid, 2012.
- [371] D., Fabian, C., Jäger, T., Henning, J., Dorschner, H. Mutschke, "Steps toward interstellar silicate mineralogy". *Astron. Astrophys.*, (2000), 364, 282-292.
- [372] R.A., Nyquist "Infrared spectra of inorganic compounds", ed. Academic Press, Inc., San Diego, (1997).
- [373] R. C. Bradt, R. E. Tressler. *Fractography of Glass* (1994) Plenum Press N.Y.C.
- [374] C. H. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Y. Li, A. Majumdar, "Thermal conductance and thermopower of a single-wall carbon nanotubes," *Nano Lett.*, (2005), 5, 1842-1846.
- [375] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. Mc Euen, "Thermal transport measurement of individual multiwalled nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 215502-215504.
- [376] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature," *Nano Lett.*, (2006), 6, 96-100.
- [377] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, "Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, (2005), 95, 065502-065505.
- [378] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, "Fabrication and thermal property of carbon nanotube/ $\text{SiO}_2$  composites," *J. Mater. Sci. Lett.*, (2003), 22, 1019-1021.
- [379] K. Ahmad, W. Pan, "Electrical, mechanical, and thermal properties of Multiwalled carbon nanotubes reinforced alumina composite," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, (2009), 29, 49-59.
- [380] L. Kumari, T. Zhang, G. H. Du, W. Z. Li, Q. W. Wang, A. Dey, K. H. Wu, "Thermal properties of CNT-alumina nanocomposites," *Comp. Sci. Techn.*, 68 (2008), 2178-2183.
- [381] H. L. Wang, X. G. Zhou, H. J. Yu, S. Zhao, Z. Luo, "Property and microstructure of CNTs/ $\text{AlN}$  ceramics," *Key Eng. Mater.*, (2010), 434, 48-49.
- [382] A. Dey, K. H. Wu, S. Kulkarni, H. T. Lin, J. Vleugels, L. Wenzhi, L. Kumari, "Aluminium nitride multiwalled nanotubes (MWCNT) nanocomposite by direct in-situ growth of CNTs on Aluminium nitride particles," *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 30 (2010), 189-204.
- [383] P. Miranzo, E. García, C. Ramírez, J. González-Julián, M. Belmonte, M. I. Osendi, "Anisotropic thermal conductivity of silicon nitride ceramics containing carbon nanostructures". *J. Eur. Ceram. Soc.*, (2012), 32, 1847-1854.

## **APÉNDICE I. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### **Análisis elemental de C, Si, B, Na, Al y Ni.**

El contenido en carbono ha sido determinado mediante un equipo analizador de carbono y azufre de la marca LECO y modelo CS-200. Se pesan aproximadamente unos 100 mg de muestra y se introduce en un crisol junto con un acelerador. El crisol se introduce dentro de un horno que llega hasta 2300 °C y, conjuntamente con la atmósfera de aire que hay dentro del horno, se produce la combustión de aquella parte de la muestra que pueda quemarse. El carbono presente en la muestra se transforma en CO<sub>2</sub>, que posteriormente es empleado para cuantificar la cantidad total de carbono en la muestra mediante el empleo de una célula infrarroja.

El contenido en silicio de los vidrios se determinó mediante gravimetría de SiO<sub>2</sub>.

El contenido en sodio fue analizado por Fotometría de Llama en un espectrómetro Perkin Elmer 2100, con corrector de lámpara de deuterio. Esta técnica se emplea en el laboratorio en su forma de emisión para la determinación de los elementos alcalinos: Na, K, Li, obteniendo buenos resultados en un amplio margen de concentración. Previamente se ha de realizar un ataque de las muestras para poner en disolución los elementos a determinar.

El contenido en boro y níquel se ha analizado mediante un Espectrómetro de Emisión con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), Espectrómetro IRIS ADVANTAGE de Thermo Jarrel Ash, equipado con un sistema de visualización dual, una fuente de radiofrecuencia de 40, 68 MHz, red de difracción tipo "Echelle", y detector de estado sólido de transferencia de carga (CID). Las muestras fueron medidas en disolución, por lo que se ha de realizar previamente un ataque de las mismas que varía dependiendo del tipo de muestra. Normalmente se realiza una disgregación con mezcla alcalina en crisol de platino, y posterior extracción ácida del fundido.

El contenido de aluminio fue analizado mediante un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X. Las muestras son preparadas para el análisis en forma de perlas. El Espectrómetro dispone de ánodo de rodio, seis cristales analizadores y detector de flujo y centelleo.

### **Microscopía electrónica de barrido.**

Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de campo de cátodo frío equipado con una precámara para facilitar la introducción de la muestra MEB

### Técnicas experimentales.

Hitachi S-4700. El microscopio tiene una resolución de 1,5 nm a 15 kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV y está equipado con dos sistemas de microanálisis EDS y WDS de Noran. Previamente a la observación de la muestra es necesario metalizar su superficie para hacerla conductora mediante evaporación y deposición en vacío de una capa de oro de aproximadamente 10 nm. Este recubrimiento permite además eliminar los efectos de carga y degradación térmica durante la observación.

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

La observación se llevó a cabo en dos microscopios de transmisión diferentes, Hitachi H-7100 empleando energías del haz de electrones de 125 kV Hitachi H-7100 (125kV), equipado con un sistema de microanálisis EDS Rontec. Los vidrios separados en fases fueron atacados previamente con HF y luego se realizó una réplica en grafito que es la que se utiliza en el análisis. Por otro lado, los vidrios con NFC fueron molidos y tamizados por debajo de 100 micrómetros y finalmente dispersados en etanol para poder observar las NFC.

### **Microscopía de Calefacción**

La microscopía de calefacción fue realizada en un horno SPT-M122CE, Leica instrument equipado con una cámara CCD de Sony. Los análisis se realizaron en una atmósfera de N<sub>2</sub> entre 25-1625°C, a una velocidad de 7 °C/min. La muestra fue prensada obteniéndose un pequeño cilindro de 1x2 mm como probeta.

### **Porosimetría de Adsorción de Nitrógeno.**

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno, los datos de superficie específica y la distribución del tamaño de poro se evaluaron mediante medidas de adsorción/desorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics modelo Tristar 3000. Las muestras fueron utilizadas en polvo tal cual fueron obtenidos previo secado durante 24 horas a 180 °C para eliminar humedad. Posteriormente fueron degasificadas a 120°C durante 20 horas y después son sumergidos en un baño de nitrógeno líquido y se van inyectando cantidades de nitrógeno, el sistema se deja estabilizar y se mide la presión de equilibrio de manera que se va calculando la cantidad de nitrógeno adsorbido por la muestra.

### **Porosimetría de intrusión de mercurio.**

Las curvas de intrusión y extrusión de porosimetría de Hg se obtuvieron en un equipo Autopore II 9215(Micromeritics). Las muestras fueron utilizadas en polvo tal cual fueron obtenidos previo secado durante 24 horas a 180 °C para eliminar humedad. Esta técnica permite conocer la porosidad de los materiales y la distribución de tamaño de poro en el intervalo de 6 nm a 35  $\mu\text{m}$  (correspondiente a un intervalo de presiones de intrusión de Hg de 206 a 0.03 MPa).

### **Picnometría de He.**

La determinación de la densidad real de un sólido o de muestras en polvo se llevan a cabo mediante picnometría de Helio. Las medidas se realizaron en un picnómetro de He, de la marca Quantachrome Corporation modelo Monosorb Multipycnometer a partir de los vidrios sinterizados.

### **Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencia de barrido.**

La detección de la variación del peso de la muestra con la temperatura se ha medido empleando un equipo SDT Q600 de TA Instruments. El control de la temperatura se realiza mediante un termopar de Pt/Rh, tipo R. La sensibilidad del análisis térmico diferencial fue  $\pm 2$  °C. El equipo realiza una simulación de un equipo de calorimetría diferencial de barrido, calculando el flujo calorífico a partir de la calibración de un estándar del flujo calorífico de zafiro. Los resultados son emitidos en forma de flujo de calor W/g, de acuerdo al criterio de un equipo de calorimetría diferencial de barrido convencional. La cantidad de muestra analizada varía entre 50 y 90 mg y es introducida en un crisol de alúmina, empleándose alúmina calcinada como material de referencia. Los análisis se realizaron en un intervalo de temperaturas entre 25 y 1000 °C, con un flujo de aire o  $\text{N}_2$  de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min.

### **Espectroscopía infrarroja.**

Las técnicas FT-IR, ATR y DRIFT son espectroscopías de infrarrojo que nos informan sobre los modos vibracionales en los que varía su momento dipolar que presentan los diferentes vidrios. Las diferencias en la información que aportan estas técnicas se deben a su diferente instrumentación. En FT-IR, la radiación infrarroja atraviesa la muestra y se obtiene un

### Técnicas experimentales.

espectro representativo de la masa completa del vidrio. En ATR, el espectro obtenido es más representativo de la superficie de las partículas de vidrio que de toda la masa debido a que el haz infrarrojo no atraviesa completamente la muestra, si no que penetra solamente unos micrómetros. El grado de penetración depende de los índices de refracción del vidrio y del soporte del equipo, pero en todo caso es inferior a 5 micrómetros. Además, el ángulo de incidencia de la radiación es de  $45^\circ$  lo que produce un desplazamiento de las bandas con respecto de FT-IR que también está determinado por la intensidad de las propias bandas. Por último, en DRIFT el espectro obtenido está más determinado por la superficie de la muestra que en el caso del ATR, ya que se recoge la radiación difusa reflejada de los vidrios que es aún más superficial. Debido a las características de DRIFT, la absorbancia de las bandas observadas no es proporcional a la concentración, y se utiliza una aproximación matemática denominada Kubelka-Munk que si permite relacionar la concentración con la intensidad de la banda. Por otro lado, la posición de las bandas observadas es similar a la que se observa por FT-IR.

#### **Espectroscopia infrarroja de transmisión por transformada de Fourier.**

Los espectros de transmisión de infrarrojo fueron resgistrados con un espectrómetro modelo Spectrum BX de Perkin Elmer de transformada de Fourier. Las muestras fueron diluidas en KBr al 0.5% y prensadas con 8 toneladas de peso durante 5 minutos y a vacío para formar pastillas discóticas. En todos los casos se realizaron 10 barridos en el intervalo  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$ . Antes de realizar el análisis se realiza la sustracción del "background" del equipo para que no se produzca interferencia del entorno con la muestra.

#### **Reflectancia total atenuada.**

Los espectros de reflectancia total de infrarrojo fueron resgistrados con un espectrómetro modelo Spectrum BX equipado con el dispositivo MIRacle™ de Perkin Elmer de transformada de Fourier con una resolución  $1\text{ cm}^{-1}$  en el intervalo de  $4000-600\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras fueron molidas hasta presentar un tamaño de partículas menor de 50 micrómetros. Cada muestra fue analizada con un background previo del equipo y con un total de 10 barridos.

#### **Reflectancia difusa de transformada de Fourier.**

Se ha empleado un espectrómetro Thermo Nicolet 6700 con detector DTGS con una resolución  $1\text{ cm}^{-1}$  en el intervalo de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . El equipo permite recoger la radiación infrarroja en el intervalo entre  $20$  a  $70^\circ$  fuera de la normal. Las muestras fueron molidas hasta

presentar un tamaño de partículas menor de 50 micrómetros y diluidas en KBr al 1%. Cada muestra fue analizada con un background previo del equipo y se realizaron un total de 64 barridos.

### **Espectroscopia Raman.**

En la espectroscopia Raman también se estudian los modos vibracionales de las moléculas, sin embargo a diferencia de las técnicas de infrarrojo (FT-IR, ATR y DRIFT), el fenómeno Raman se produce cuando se varía la polarizabilidad por lo que modos vibracionales observados pueden ser los mismos o no que en las otras técnicas y con una diferente intensidad por lo que suministra distinta información

Se ha utilizado un equipo de Renishaw modelo inVia irradiando la muestra con un láser de Ar a 514 nm (láser verde) y una energía de excitación de 2,54 eV. Las muestras fueron enfocadas con un microscopio óptico Leica y un objetivo de 50 aumentos. La adquisición de los espectros se realizó durante 10 segundos y con un total de 10 barridos por ensayo en un intervalo espectral entre los 200 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ , siendo el área de análisis aproximadamente de 1  $\mu\text{m}^2$ . Antes de la realización de los experimentos el equipo fue calibrado utilizando un patrón de silicio metálico que presenta una banda a 520  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Densidad.**

La densidad relativa de las muestras se calculó mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua, introduciendo la muestra seca durante 10 minutos en agua. El cálculo se realizó empleando la siguiente igualdad:

$$D = m_1 / (m_1 + m_2 \cdot d_{\text{H}_2\text{O}})$$

donde  $m_1$  es el peso de la muestra seca,  $m_2$  es el peso de la muestra sumergida en agua y  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  es la densidad del agua a la temperatura de medida.

### **Difracción de Rayos X.**

La difracción de Rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens modelo Bruker D5000 con un voltaje de 40 kV y una intensidad de 20 mA. El equipo emplea como fuente de radiación la línea  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ). Se utilizó un programa de barrido entre los ángulos 10 y 80 ° de 2 $\theta$ , con un incremento de 0.05 ° y un tiempo de permanencia de 5 segundos. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad

### Técnicas experimentales.

de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del JointCommitteeonPowderDiffractionStandards (JCPDS) mediante el programa EVA.

#### **Difusividad térmica.**

Las medidas de difusividad térmica fueron determinadas en función de la temperatura mediante el método de “laser-flash” (Thermalflash 2200, Holometrix Netzsch) en atmósfera de Argón, desde 100 hasta 700 °C, sobre muestras cilíndricas de 15 mm de lado y 1 mm de espesor. Cada condición fue ensayada al menos tres veces y los errores que aparecen en los gráficos corresponden a la precisión de la técnica que está estimada en un 7 % del valor de  $k$ .

#### **Calor específico.**

Se empleó un equipo de calorimetría diferencial de barrido, modelo Perkin Elmer DSC 71. Las muestras fueron encerradas en una cápsula de aluminio y sometidas a 4 ciclos de calentamiento/enfriamiento en atmósfera de Argón, desde 50 hasta 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las medidas de calor específico fueron determinadas en función de la temperatura mediante el método de comparación con un estándar de zafiro. A partir de la medida del flujo calorífico de zafiro y de la muestra en las mismas condiciones de atmósfera de Argón, intervalo de temperaturas y velocidad de calentamiento, se puede determinar experimentalmente la  $C_p$  de la muestra a partir de la siguiente ecuación.

$$C_p \text{ (J/g}^\circ\text{C)} = C_p(\text{zafiro}) * HF(\text{muestra}) / HF(\text{zafiro}) * \text{Peso}(\text{zafiro}) / \text{Peso}(\text{muestra}).$$

Donde  $C_p$  es el calor específico de la muestra,  $C_p(\text{zafiro})$  es el calor específico del zafiro de acuerdo a la bibliografía,  $HF(\text{muestra})$  es el flujo de calor de la muestra y  $HF$  es el flujo de calor del zafiro y  $\text{peso}(\text{zafiro})$  y  $\text{peso}(\text{muestra})$  son la masa respectiva de zafiro y de la muestra.

#### **Conductividad eléctrica.**

La conductividad eléctrica fue medida por el método de los 4 polos mediante un multímetro Keithley Instruments Inc. Modelo 2410. Los vidrios sinterizados con NFC medidos presentaron una respuesta ohmica en el intervalo de potencial de 0 a 20 V y de intensidad de 0 a 0,5 A probados. En el caso del vidrio no conductor, se utilizó un voltaje de 400 a 1100 V y se

midió una intensidad de corriente de  $3 \cdot 10^{-8}$  a  $10^{-5}$  A. Se utilizaron probetas prismáticas con los polos pintados de plata.

### **Microdureza Vickers y Knoop.**

La resistencia mecánica de los vidrios sinterizados fue evaluada mediante la medida de la microdureza Vickers y Knoop. Se han usado como puntas microindentadoras una punta Vickers piramidal de sección cuadrada y una punta Knoop piramidal pero de sección romboidal. Las huellas fueron grabadas mediante un microscopio óptico de luz reflejada Axiophot-Zeiss con una cámara AxioZeiss MRc5 para el grabado de las imágenes. Los valores de microdureza, H, se obtienen de la medida de la huella que queda en el material tras 15 s de carga, empleándose una pesa de 4.9 N. Cada ensayo se repitió diez veces mostrándose los resultados como la media de todas las medidas.

Tanto en la microdureza Vickers como en la Knoop el cálculo de la microdureza se obtiene en función de la carga aplicada  $P$ , de la diagonal  $l$  de la huella producida y de una constante que depende de los ángulos de la pirámide.

En el caso de una punta de diamante tipo Vickers la microdureza viene expresada por la siguiente expresión:

$$H_v = 2P \cos \beta / l^2$$

Para una pirámide Vickers el ángulo  $\beta$  formado por sus caras tiene un valor de  $22^\circ$ , la expresión anterior puede reescribirse como:

$$H_v = 1.854P / l^2$$

En el caso de una punta Knoop, la geometría es una pirámide ancha, con una relación entre la anchura y altura de 7:1 y con los ángulos de las caras respectivas de  $172^\circ$  y  $130^\circ$  respectivamente. La microdureza es Knoop, o HK se determina de acuerdo a la siguiente fórmula.

$$HK = \text{carga (kgf)} / \text{área de impresión (mm}^2\text{)} = P / (C_p \cdot L^2)$$

Donde:  $L$  es la longitud de la hendidura observada en su eje largo,  $C_p$  Factor de corrección relativo a la hendidura, idealmente 0,070279,  $P$  es la carga. La conversión en el sistema internacional, el pascal, es,  $1 \text{ Kg/mm}^2 = 9,80665 \text{ MPa}$ .

La microdureza normalmente se expresa en  $\text{Pa}$  (en este memoria se expresa como  $\text{GPa}$ ) cuando la  $P$  se expresa en  $\text{N}$  y las diagonales en  $\mu\text{m}$ .

Debido a que en algunos nanocomposites vidrio/NFC obtenidos a partir de vidrios comerciales no se pudo determinar la microdureza con la carga de 4.9N, también se



### Técnicas experimentales.

estudió la microdureza con una carga de 0.9 N. En este caso se ha empleado un microindentador de la marca CSM Instruments S. A. Los valores de  $H_V$  y E son determinados a partir de las curvas de carga y descarga frente a desplazamiento

## **APÉNDICE II. ENGLISH SUMMARY**

### **Introduction.**

The development of new properties in glass as electrical and thermal conductivity has already been technological interest in the past[1]. In this sense, the appearance of carbon nanotubes/nanofibers (CNT/CNF) [2-4] has supposed a revolution in the composite researching due to their excellent mechanical, thermal and electrical properties [5-12]. However, the application of the nanotubes/nanofibers as reinforcing has not corresponded with the expectations [13]. CNT/CNF composite presented a bad dispersion in the matrix, small charge transfer between CNT/CNF and the matrix and also the CNT/CNF could suffer thermal degradation in the thermal sinterization process.

In this memory, a new method was applied to solve the mentioned problems. In the used procedure porous glass (of nanometric pore size) were prepared, then they were impregnated with nickel acetate, after that CNT/CNF were grown in situ in the pores by catalytic decomposition of methane. Finally, the composite glass/CNT/CNF were sintered. The nanometric porous glass were obtained by the separation in phases and leaching method [6,14-17] starting of  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  glasses. In addition, commercial porous glass of micrometric pore size were also used to obtain CNF/CNT/glass composites applying the same procedure.

### **Objective.**

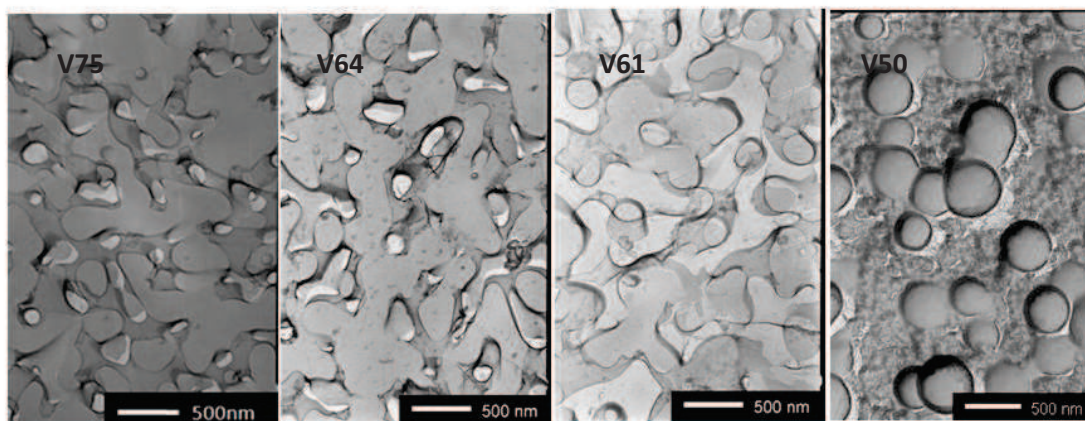
- Formation of NTC/NFC in the pores of the porous glasses by in situ growth.
- Sintering of nanocomposite NTC/NFC/glass by hot press to obtain dense samples.
- Increasing of thermal and electrical properties with respect of the glass.

### **Results.**

Four glasses in the  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  system were prepared by fusion of sand, fusion  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Chemical analysis of these glass are showed in the Table.- 1. Then, the glasses were heated at a 680 °C during 20 hours to lead a separation in phases, one phase riched in  $\text{SiO}_2$ , and the other in  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ . The V75, V64 and V61 glasses show a interconnected phases morphology and droplets dispersed in a matrix in the V50 glass as they can be observed in Fig. A.- 1.

**Table.- 1: Chemical analysis of the prepared glass.**

Name	Weight (%)			
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LV75	75.4	19.6	4,0	0.27
LV64	64.5	30.6	3,8	0.63
LV61	61.3	32,5	5,3	0
LV50	50.7	38,7	9,8	0



**Fig. A.- 1 Microphotographs of separated in phases glasses.**

Then, separated in phases glasses were leached in HCl at 10% at 95 °C during 20 hours. According Table.-2, a selective extracion of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O were observed in the leaching glasses. The textural and microestructural properties of leaching glasses were studied by scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption and mercury porosimetry. According SEM, LV75, LV64 and LV61 presented an interconected pore microestructure and LV50 showed a particle aggregate microestructure with droplets.

**Table.- 2. Chemical Analysis of leaching glasses.**

Name	Leaching Glasses (%)		
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
V75	91.1	7.8	1.0
V64	83.9	14.9	0.9
V61	85.9	13.2	0.7
V50	93.2	6.3	0.4

The results of nitrogen adsorption and mercury porosimetry indicate that LV75 is principally mesoporous glass, LV64 and LV61 are macroporous glasses and LV50 is meso-macroporous glass being the most porous glass of all. The porous glasses prepared by

separation in phases and leaching are named experimental glasses to differentiate them of mentioned comercial micrometric porous glasses.

The experimental leaching glasses were impregnated with nickel acetate ( $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ ) at 90 °C during 48 hours. In the LV50 glass, the influence of the concentration was studied, in the rest of the glasses, experiments at 0.2 and 0.02 M were carried out. The experimentes were summarized in the Table.- 3. The obtained results indicated that increasing of  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  concentration produced a nickel increasing in glass. It was also observed that the pH of the solution varying with the Ni content in the glass, and let to determine the Ni content by the measurement of the pH.

The microestructure of the samples were studied by nitrogen adsorption and mercury porosimetry. In the glasses impregnated with 0.02 M  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ , the microestructure were not affected and the obtained porosity was very similar to the leaching glasses. However, in the glasses impregnated with 0.2 M the pores were partially closed and the pore size was reduced.

**Table.- 3. Impregnation experiments with nickel acetate in experimental glasses (LV75, LV64, LV61 and LV50).**

	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$ (M)	pH	Ni(%)
V75Ni002	0.02	5.03	(0.4)
V75Ni02	0.2	5.03	3.60
V64Ni002	0.02	4.90	(1.0)
V64Ni02	0.2	4.92	9.50
V6Ni002	0.02	4.84	(1.1)
V61Ni	0.2	4.91	9.90
V50Ni002	0.02	4.84	(0.9)
V50Ni004	0.04	4.78	(2.4)
V50Ni01	0.1	4.58	(8.3)
V50Ni02	0.2	4.59	17.90

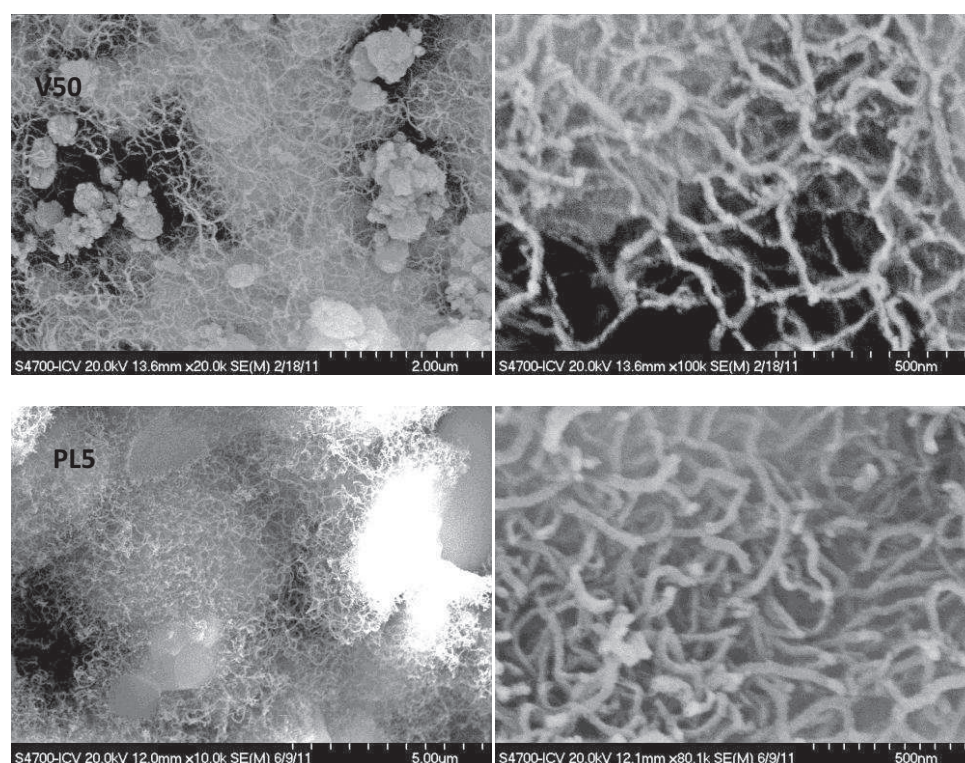
Comercial micrometric porous glasses were also impregnated with nickel acetate. The influence of  $\text{Ni}(\text{AcO})_2$  concentration was studied in the PL5 glass. The rest of the comercial glasses were impregnated with 0.2 M. The realized experiments were summarized in the Table.- 4. When the concentration was increased, an increament of the Ni content was observed too, as in the experimental glasses. However, as opposed to experimental glasses, the Ni deposited was smaller when the pore size was increasing.

The porosity was evaluated by nitrogen adsorption. It was observed the formation of pores of small size when the Ni content was increased.

**Table.- 4. Summary of the impregnated experiments of comercial porours glasses.**

	Diameter pore ( $\mu\text{m}$ )	$\text{Ni}(\text{AcO})_2$ (M)	pH	Ni(%)
PL1Ni02	100-160	0.2	5.79	
PL2Ni02	40-100	0.2	5.78	
PL3Ni02	16-40	0.2	5.81	
PL4Ni	10-16	0.2	5.60	
PL5Ni	1.0-1.6	0.2	5.23	
Concentration $\text{Ni}(\text{AcO})_2$				
PL5Ni002	1.0-1.6	0.02	5.30	
PL5Ni004	1.0-1.6	0.04	5.03	
PL5Ni01	1.0-1.6	0.1	5.26	
PL5Ni02	1.0-1.6	0.2	5.23	

In the impregnated glasses, as experimental as comercial, CNF/CNT were grown in situ by methane catalytic decomposition. SEM microphotographs of CNF grown in situ of V50 and PL5 are showed in Fig. A.- 2.



**Fig. A.- 2. Microphotographs of experimental V50 and comercial PL5 glasses with NFC grown in situ.**

In the experimental glass V50Ni02 the principal variables of the process: temperature, time and relation  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  and the Ni content were studied. The formation of CNF/CNT started

at 600 °C, when the temperature was increasing, the diameter of CNF/CNT and the cristal size of metallic Ni (determined by X ray diffraction) increasing too. The C content was reduced when increasing the temperature from 600 at 700 °C but at 800 °C the C content was increasing with the temperature. In the case of the influence of time reaction in the formation of NFC/NTC, it was observed that the diameter of the CNF/CNT and the C content were similar in the studied range between 1 to 9 hours. When the relation  $\text{CH}_4:\text{N}_2$  was studied, it was observed that at increasing of methane concentration was growing a higher number of CNT/CNF and so the treatment with only methane was the experiment with the highest C content. Finally, it was observed that the C content was increasing with the nickel deposited in the impregnation.

NFC were grown in situ in the comercial and the experimental impregnated glasses applying the same experimental conditions. These conditions were chosen using the studies of NFC formation in V50Ni02. In the experimental glasses, the number of NFC were increasing with the Ni and the pore size. However, in the comercial glasses the C content were increasing with the Ni but diminishing with the pore size. In these experiment, the comercial glass PL502C presented the highest C content.

Finally, experimental and comercial CNF/CNT/glass nanocomposites were sintered by hot press. The sintering temperature applied at experimental and comercial nanocomposites were different due to chemical composition. The experimental composites were sintered between 820 and 865 °C and the comercial composites at 580 °C. In the experimental NFC/NTC/glass composites a 90-96% densification grade were obtained and in the comercial NFC/NTC/glass a 89-99% densification grade. It was observed that the densification grade increasing with reducing C content.

The mechanical, thermal and electrical properties of the CNF/CNT/glass nanocomposited obtained were studied. It was observed that the Vickers microhardness of the nanocomposite increasing with the densification grade, and the highest values were similar to Pyrex or Vycor reference glasses. At the same way, the thermal conductivity of the nanocomposite was also similar to the Pyrex and Vycor glasses. It was only slightly higher in the experimental CNF/CNT/glass V61, but this glass did not present the highest C content. Finally, all the nanocomposites increasing the electrical conductivity in several magnitude order with respect to the glass without NFC, transforming an insulating electrical material in a semiconductor. The highest electrical conductivity was observed again in CNF/CNT/glass V61 composite and this indicate that the microestructure and not only the C content, determine the electrical conductivity of the material.



### **Conclusions.**

Several nanometric porous glasses were prepared and grown CNF/CNT in situ in their pores. The porosity of these glasses has determined the deposition of nickel and then the CNF/CNT formation. At the same way CNF/CNT in situ were grown in micrometric commercial glasses. As experimental as commercial were then sintered by hot press.

-The densification grade increasing when the C content was reduced and it were 90-96% in experimental composites and 89-99 in commercial nanocomposites.

-The Vickers microhardness principally depended of the densification grade, with the highest values similar to the Pyrex or Vycor glasses.

-The thermal conductivity was also similar to the Pyrex and Vycor glasses, being slightly higher in the experimental composite CNF/CNT glass V61, but this sample did not present the higher C content.

-The electrical conductivity was increasing in several magnitude order with respect the glass without CNF/CNT, transforming an insulating electrical material in a semiconductor. The highest value was observed again in the composite CNF/CNT glass V61 and this indicates that the electrical conductivity in the composite was also determined by the microstructure of the leaching glass.

### **Bibliography.**

- [1] O.V Maruzin, E.A. Porai-Koshits, "Phase separation in glass", Ed. North Holland, (1984).
- [2] F. S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon" Nature, (1991), 354, 56-68.
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter". Nature, (1993), 363, 603–605.
- [4] P. T. Harris. "Carbon nanotube science, synthesis, properties and applications", Ed. Cambridge University Press, (2009).
- [5] M. M., Treacy, T. W. Ebbesen, J.M. Gibson, "Exceptionally high Young modulus observed for individual carbon nanotubes". Nature, (1996), 381, 678–680.
- [6] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, "Young's modulus of single-walled nanotubes". Phys. Rev. B, (1998), 58, 14013–14019.
- [7] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek, "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes". Phys. Rev. Lett., (2000), 84, 4613–4616.

- [8] J. X. Cao, X. H. Yan, Y. Xiao, J. W. Ding, (2004) "Thermal conductivity of zigzag single-walled carbon, nanotubes: Role of the umklapp process". *Phys. Rev. B*, 69, 0734071–0734074.
- [9] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes". *Phys. Rev. Lett.*, (2001), 87, 2155021–2155024.
- [10] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, (1999) "Thermal conductivity of single-walled nanotubes". *Phys. Rev. B*, 59, R2514–R2516.
- [11] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, J. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes". *Nature*, (1996), 382, 54–56.
- [12] J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas, R.E. Smalley, "Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon, nanotubes". *Phys. Rev. B*, (1997), 55, R4921–R4924.
- [13] Sie Chin Tjong "Carbon nanotubes reinforced composites metal and ceramic matrices" Ed. Wiley-VCH (2009).
- [14] J. Rincón, A. Durán. "Separación de Fases en vidrios El sistema  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ " Ed. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. (1982).
- [15] H. P. Hood, M. E. Nordberg, U. S. Patent, 2,286.275 (1942).
- [16] D. Enke, F. Janowski, W. Schwiege, "Porous glasses in the 21st century. A short review" *Micropor. Mesopor. Mater.* (2003), 60, 19–30.
- [17] H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda, T. Einishi, J. Non-Cryst. Solids "Precipitation of colloidal silica and pore size distribution in high silica porous glass" (1984), 65, 301-309.



English summary.

## **APÉNDICE III. ABREVIATURAS.**

**ATR.** Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada

**BJH.** Barrett-Joyner- Halenda

**BET.** Brunauer-Emmett-Teller.

**CPG.** Vidrio de tamaño de poro controlado

**CVD.** Deposición química en fase vapor.

**DRIFT.** Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa de transformada de Fourier.

**DRX.** Difracción de rayos X.

**DTG.** Máximo de la derivada de termogravimetría.

**DWCNT.** Nanotubos de carbono de pared doble.

**E.** Módulo de Young.

**Fcc.** Fase cúbica centrada en las caras.

**FHH.** Frenkel-Halsey-Hill.

**FT-IR.** Espectroscopía infrarroja de transmisión de transformada de Fourier.

**H<sub>k</sub>.** Microdureza Knoop.

**H<sub>v</sub>.** Microdureza Vickers.

**IUPAC.** Unión internacional de química pura y aplicada.

**MEB.** Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

**MET.** Microscopía electrónica de transmisión.

**MWCNT.** Nanotubos de carbono de pared múltiple.

**NFC.** Nanofibras de carbono.

**NTC.** Nanotubos de carbono.

**OP.** Oxígeno puente

**ONP.** Oxígeno no puente (Creo que no lo he utilizado los oxígenos no puente).

**PECVD.** Deposición química en fase vapor asistida mediante plasma.

**SPS.** Sinterización mediante Spark plasma.

English summary.

**RMN.** Resonancia magnética nuclear.

**SWCNT.** Nanotubos de carbono de pared simple.

**TEOS.** Tetraetóxisilano.

**TG-DSC.** Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

**VLS.** Vapor-líquido-sólido.